PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 12 — 15. Juni 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 14 am 1. Juli 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Kluge, Die optische Absorption an lichtelektrisch zweifach selektiv wirkenden Oberflächenschichten. S. 465.

K. Sitte, Über eine mögliche gemeinsame Ursache von Subelektronenladungen und Elektrophotophorese. S. 473.

Chr. Gerthsen u. W. Reusse, Anregung von charakteristischer Röntgenstrahlung durch Kanalstrahlenstoß. S. 478.

O. Kratky, Die Struktur des flüssigen Quecksilbers. S. 482.

A. Papapetru, Die thermische Ausdehnung nach der Gittertheorie. S. 487.

A. Krebs, Über den Einfluß der optischen Konstanten auf die Miesche Absorptionskurve kolloidalverfärbter Systeme. I. S. 490.

K. Philipp und F. Dörffel, Eine einfache, transportable Wilsonkammer. S. 491.

H. Raether, Anwendung der Elektronenbeugung zum Nachweis von im Kanalstrahl enthaltenen Verunreinigungen. S. 492.

E. Hiedemann und H. R. Asbach, Optische Demonstration des „Ziehens" eines Quarzes. S. 494.

Fr. Trey, Das Stoßkraftmaximum beim Fall auf eine Wasseroberfläche. S. 494.

Besprechungen:

H. Barkhausen, Einführung in die Schwingungslehre, nebst Anwendungen auf mechanische und elektrische Schwingungen. S. 496.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Systemnummer 30: Barium. S. 496.

F. Skaupy, Die Grundlagen des Tonfilms. S. 496.

Personalien. S. 496. — **Gesuche.** S. 496.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die optische Absorption an lichtelektrisch zweifach selektiv wirkenden Oberflächenschichten.

Von W. Kluge.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

1. Einleitung.

Die Alkalimetalle besitzen die bekannte Eigenschaft, daß sie lichtelektrisch spektral selektiv wirken können. Die strukturelle Bedingung der Kathodenoberfläche in einer Photozelle für das Auftreten eines selektiven Photoeffektes können, sofern man vom Alkalimetall im kompakten Zustand ausgeht, als genügend sicher angesehen werden. Sie besteht darin, daß das Alkalimetall in feiner Verteilung an der Oberfläche der Kathode suspendiert sein muß[1]). An nicht sonderlich im Hochvakuum destillierten Metall ist dieser Zustand immer genügend ausgeprägt vorhanden. Wir haben anzunehmen, daß dort Fremdstoffe mit dem Alkalimetall eine Verbindung eingegangen sind, auf der freies Alkalimetall vermöge seines Dampfdruckes adsorbiert ist.

Es wird häufig die Frage gestellt, ob mit dem selektiven Photoeffekt auch eine selektive Lichtabsorption Hand in Hand geht und ob sich dieser Befund experimentell nachweisen läßt. Die spektrale Ausbeutekurve sollte dann bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes „normal" werden. In diesem Zusammenhang sei auf eine rein theoretische Behandlung dieser Frage von H. Fröhlich[1]) verwiesen. Da die optischen Konstanten der Alkalimetalle noch nicht hinlänglich genau bekannt sind, ist mit deren Hilfe eine Berechnung der absorbierten Energie nicht möglich. An selektiv wirkenden Oberflächen sind ohnedies nicht das einheitliche massive Metall, sondern angelagerte Gase oder chemische Verbindungen beteiligt. Das dürfte eine rechnerische Behandlung dieser Frage sehr erschweren. Es gibt nun für den verbleibenden experimentellen Weg zwei Möglichkeiten, den spektralen Photoeffekt auf Einheiten des absorbierten Lichtes zu beziehen. Entweder wählt man für die Photozelle die Form des schwarzen Körpers oder man mißt an ebenen spiegelnden Oberflächen die reflektierte Energie. Für den ersteren Fall konnten Pohl und Pringsheim[2]) z. B. für *K* und *Ba* zeigen, daß der selektive Effekt noch ausgeprägter hervortritt. Erst im vorgeschrittenen Entgasungszustand des Kaliums fand

1) R. W. Pohl, Naturw. **14**, 214, 1926.

1) H. Fröhlich, Zeitschr. f. Phys. **75**, 539, 1932.

2) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 183, 1913.

Fleischer[1]) an solchen Zellen eine normale Ausbeute.

Vergleichende Messungen der lichtelektrischen Elektronenemission und der optischen Absorption auf die zweite Art wurden von R. Fleischer und H. Dember[2]) an spiegelnden Kaliumoberflächen ausgeführt. Dort ist gezeigt, daß der an nicht sonderlich entgastem Kalium vorhandene selektive Photoeffekt bei $\lambda = 436\,m\mu$ je nach dem Grade der Entgasung nach kürzeren Lichtwellen verschoben werden kann. Von Fleischer[3]) wurde anschließend gezeigt, daß der selektive Photoeffekt und die selektive optische Absorption an $E_{\parallel}$ gebunden sind. Für $E_{\perp}$ sind beide immer normal. Wenn man nun auf eine derartig extrem entgaste und spiegelnde Oberfläche allmählich Gas einwirken läßt, so wandert das anfangs im äußersten Ultraviolett liegende optische Absorptionsmaximum nach längeren Lichtwellen. Ganz entsprechend verhält sich das spektrale lichtelektrische Maximum bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes. Dieses fällt mit dem Maximum der optischen Absorption, sofern im gleichen Entgasungszustand gemessen wird, immer zusammen. Wird die lichtelektrische Emission auf Einheiten des absorbierten Lichtes bezogen, so ergibt sich bis zu einem gewissen Entgasungszustand ein „normaler Verlauf" der lichtelektrischen Elektronenemission. Nach Überschreitung dieses Zustandes ist auch die auf absorbiertes Licht bezogene Elektronenemission bei $\lambda = 436\,m\mu$ selektiv. Diese kann dann nicht mehr allein durch ein entsprechendes Anwachsen der optischen Absorption gedeutet werden. Die Versuchsergebnisse sind reproduzierbar, wie Fleischer in weiteren Untersuchungen zeigen konnte. Bei plötzlicher Einwirkung von Wasserstoff auf den entgasten Kaliumspiegel springt das Maximum der Lichtabsorption und der Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes sofort von $313\,m\mu$ auf $436\,m\mu$. Schließlich hat Fleischer[4]) noch gezeigt, daß diese Erscheinungen von der Art des einwirkenden Gases abhängig sind. Bei Einwirkung von Sauerstoff kann das lichtelektrische Maximum des Kalium-Sauerstoffspiegels bei $313\,m\mu$ ebenfalls nicht allein auf die optische Absorption zurückgeführt werden. Es kann angenommen werden, daß bei den erwähnten Versuchen das einwirkende Gas die Verbindung (Zwischenschicht) bildet, auf welcher das Alkalimetall vermöge seines Dampfdruckes zur Adsorption kommt. Damit würde die von R. Pohl geforderte strukturelle Bedingung für das Auftreten des selektiven Photoeffektes erfüllt sein. Der selektive Photoeffekt wird in dieser Erscheinungsform von Gudden und Pohl[1]) als ein „auf elektrischem Wege ausgemessenes optisches Absorptionsspektrum adsorbierter Alkaliatome" gedeutet. Daß sehr dünne Alkalihäute selektiv absorbieren können, und zwar nur für den Vektor, der eine Komponente parallel zur Einfallsebene besitzt, ist unlängst von Fleischmann[2]) gezeigt worden. Die spektrale Lage des selektiven Photoeffektes soll im einzelnen von der Natur der Zwischenschicht, auf welcher das Alkalimetall adsorbiert ist, abhängen. Dieser Befund kann als gesichert betrachtet werden. Die Zwischenschicht steuert die selektive Lichtabsorption der auf ihr adsorbierten Alkaliatome. In einer früheren Arbeit[3]) konnte ich die Wirkung der Alkalihydride und die der -Oxyde als Zwischenschicht gegenüberstellen.

Weitere Beachtung verdienen die Versuche von Ives[4]) an Metallspiegeln, die mit unsichtbaren Alkalihäuten bedeckt sind. Hier wurden spektrale Maxima der Ausbeute gefunden, die offenbar nicht als „selektive Photoeffekte" in der von Pohl und Pringsheim getroffenen Formulierung anzusprechen sind. Ives kommt zu dem Ergebnis, daß an solchen Oberflächen der charakteristische Verlauf der spektralen Ausbeutekurve bestimmt wird durch die Intensität des elektrischen Lichtvektors an der Spiegeloberfläche, gebildet durch Interferenz des einfallenden und reflektierten Strahles. Diese Intensität läßt sich mit Hilfe der optischen Konstanten berechnen. Der so erhaltene Kurvenverlauf hat dieselben Merkmale wie der Verlauf des spektralen Photoeffektes. Es treten Maxima des Photoeffektes hierbei auch für den elektrischen Lichtvektor, der senkrecht zur Einfallsebene schwingt, auf. Hiernach ist der selektive Photoeffekt durch die optischen Eigenschaften des jeweiligen Spiegels (Trägermetall) bedingt.

Verwickelter werden nun die Verhältnisse an solchen Oberflächenschichten, welche nicht einen, sondern zwei selektive Photoeffekte aufweisen. Einen typischen Vertreter derartiger Schichten habe ich in einer früheren Arbeit[5]) eingehend behandelt. Er war durch das Schema $Ag—M_2O—M$ gekennzeichnet. Es wird nun kaum möglich sein, zwei an einer Oberfläche

1) R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 75, 1927.
2) R. Fleischer u. H. Dember, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926.
3) R. Fleischer, a. a. O.
4) R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 243, 1927.

1) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **34**, 245, 1925.
2) R. Fleischmann, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-nat. Klasse 1931, Nr. 20.
3) W. Kluge, Phys. Zeitschr. **34**, 115, 1933.
4) H. E. Ives, Phys. Rev. (2) **40**, 802—812, 1932.
5) W. Kluge, a. a. O.

beobachtbare selektive Photoeffekte in derselben Weise zu deuten. Wenn man aber in dem Schichtentypus $Ag-M_2O-M$ für M nacheinander die Metalle Na, K, Rb und Cs substituiert, so kann man wenigstens aussagen, welches der beiden Maxima im Sinne von Gudden und Pohl als optische Absorptionsbanden der jeweils adsorbierten Alkalischicht zu deuten ist. Es ist immer das sogenannte „langwellige" Maximum. Für die kurzwelligen Maxima ergibt sich beobachtungsmäßig ein ordnender Gesichtspunkt, der darin besteht, daß sie für alle Alkalimetalle um 410 mμ liegen. Eine befriedigende Deutung für ihr Auftreten konnte aber noch nicht erbracht werden.

Die vorliegende Arbeit macht sich zur Aufgabe, an derartigen Oberflächenschichten die optische Absorption zu messen und an Hand der Ergebnisse die Erscheinung der Doppelselektivität einer weiteren Klärung entgegenzuführen.

2. Versuchszellen.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe mußten besondere Versuchszellen hergestellt werden. Die Kathode mußte als ebener Spiegel ausgebildet sein, um durch Messung des reflektierten Lichtes das Absorptionsvermögen zu bestimmen. Dazu wurde ein Glasspiegel Sp in der Mitte eines zylindrischen Glasgehäuses angeordnet (Fig. 1) und an den vier Ecken mittels dünner

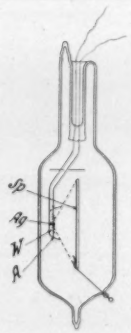


Fig. 1. Zylindrische Versuchsphotozelle mit zentraler als planer Spiegel ausgebildeter Kathode.

Stützen an der Innenwandung befestigt. Das kann ohne eine Verkrümmung des Spiegels ausgeführt werden. Gegenüber diesem Spiegel befindet sich die Anode, deren Bauart in Verbindung mit dem Kathodenherstellungsverfahren schon früher beschrieben wurde. Lediglich die um die glühbare Wolframwendel W angebrachte Abschirmung A ist so ausgebildet, daß die Verdampfung des Trägermetalls nur in Richtung des Spiegels erfolgt. Damit bleibt die gesamte Zellenwandung für die Führung des einfallenden und reflektierten Strahles frei. Die zentrale Anordnung des Spiegels in dem zylindrischen Gehäuse ermöglicht weiterhin für alle Einfallswinkel eine für das Licht senkrechte Durchsetzung der Zellenwandung. Bei sehr kleinen Einfallswinkeln kann mit Rücksicht auf die Anode nicht gemessen werden.

Die Bildung der zusammengesetzten Photokathoden $Ag-M_2O-M$, an denen sich zwei selektive Photoeffekte beobachten lassen, erfolgt in derselben Weise, wie ich sie bereits früher beschrieben habe[1]). Um der gesamten Oberfläche jedoch den spiegelnden Charakter des Silbers zu bewahren, muß die Schichtenkomponente M_2O-M sehr dünn gewählt werden. Auf der anderen Seite darf die Zwischenschicht M_2O nicht zu dünn sein, da der langwellige selektive Photoeffekt sonst zu schwach ausgebildet ist. Wenn also die optische Absorption einer zweifach selektiv wirkenden Kathode durch Messung der regulären Reflexion festgestellt werden sollte, so war in dieser Richtung ein Kompromiß notwendig. Die untersuchten Oberflächenschichten und ihre Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zusammenstellung der untersuchten Oberflächenschichten.

Schicht	Aussehen	Geschätzte*) Schichtdicke der Komponente M_2O-M
1. $Ag-K_2O-K$	blau-violett, spiegelnd	~ 30 mμ
2. $Ag-Cs_2O-Cs$	hellblau, spiegelnd	~ 50 mμ
3. $Ag-(Cs_2O)-Cs$	mattgelb, spiegelnd	~ 20 mμ

*) Die angeführten Zahlen sollen nur einen ungefähren Anhaltspunkt geben.

3. Meßmethode und Nachweis der optischen Spiegelung.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 schematisch wiedergegeben. Monochromatisches, nahezu paralleles Licht wird an der Kathode der Versuchszelle reflektiert und fällt auf eine als schwarzer Körper ausgebildete Photometrierzelle. Zur Zerlegung des Lichtes einer Wolframwendellampe diente wieder der früher beschriebene Müller-Hilger-Doppelmonochromator mit einer eingestellten Spaltbreite von 0,2 mm.

1) W. Kluge, a. a. O.

Zwecks Messung der Intensität des einfallenden Lichtes konnte die Versuchszelle mit Hilfe eines Verschiebemechanismus durch ein Umlenkprisma ersetzt werden. Der Einfallswinkel betrug

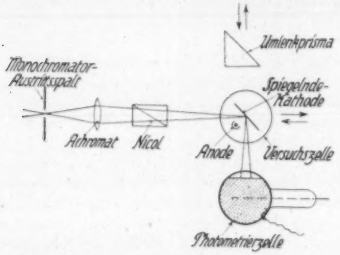


Fig. 2. Versuchsanordnung.

in allen Versuchen 55°. Die Messung der Photoströme erfolgte elektrometrisch mit der Auflademethode.

Der Spiegelungsgrad der untersuchten Photokathoden geht aus der Abhängigkeit des Photostromes von der Orientierung des elektrischen Vektors des einfallenden polarisierten Lichtes bei veränderlichem Einfallswinkel hervor. Ein Beispiel hierfür sei in Fig. 3 an einer Oberflächenschicht $Ag—Cs_2O—Cs$ wiedergegeben. Damit soll vor allem gezeigt sein, daß auch solche Oberflächen, die wegen der vorhandenen Schichtenkomponente M_2O leicht getrübt sein könnten, den Vektoreinfluß sehr gut zeigen. Einen weiteren Nachweis für die optische Spiegelung der

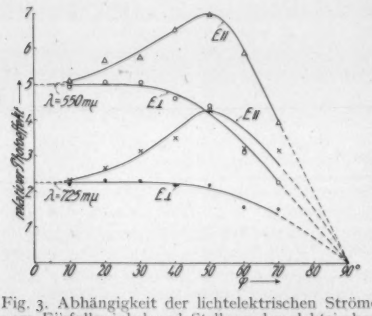


Fig. 3. Abhängigkeit der lichtelektrischen Ströme vom Einfallswinkel und Stellung des elektrischen Vektors an einer Oberflächenschicht $Ag—Cs_2O—Cs$ (entspricht Schicht 3 der obigen Tabelle).

untersuchten Photokathoden liefert eine Photographie des Monochromatoraustrittsspaltes unter Zwischenschaltung der betreffenden Photozelle als Umlenkspiegel. Zu diesem Zwecke wurde die Photometrierzelle in Fig. 2 durch die photographische Platte ersetzt und der Austrittsspalt auf diese abgebildet. Als Beispiel sei das Ergebnis an der Schicht $Ag—K_2O—K$ gezeigt, wo die Möglichkeit einer nachweisbaren diffusen Lichtreflexion vorhanden sein könnte. Es wurde nun so verfahren, daß der Austrittsspalt für drei verschiedene Farben einmal über diese Schicht und zum Vergleich über eine gleiche Zelle mit einem reinen Silberspiegel als Kathode photographiert wurde. Die Belichtungszeiten waren jeweils für die gleichen Farben dieselben. Es sind keine Anzeichen gefunden worden, daß die Photokathode (Fig. 4b) gegenüber dem Silberspiegel (Fig. 4a) eine stärkere diffuse Lichtreflexion aufweist. Diese müßte neben einer Unschärfe des Spaltbildes in einer stärkeren Schwärzung des Untergrundes zum Ausdruck kommen. Aus den Spaltphotographien geht schließlich qualitativ hervor, daß die Absorption an der Oberfläche $Ag—K_2O—K$ zwischen 400–600 mμ mit steigender Wellenlänge zunimmt, denn die Schwärzung der Bilder nimmt in der angegebenen Richtung ab. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den lichtelektrischen Reflexionsmessungen, die im folgenden Abschnitt gezeigt werden (Fig. 5). Die über dem reinen Silberspiegel erhaltenen Spaltbilder weisen demgegenüber gemäß der bekannten Lichtreflexionskurve von

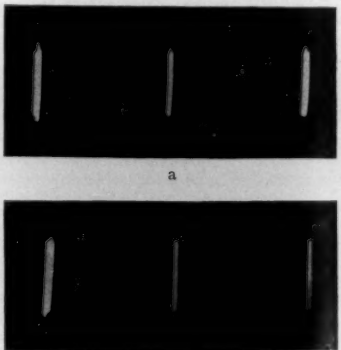


Fig. 4. Qualitativer Vergleich der optischen Spiegelung eines reinen Silberspiegels (a) und einer spiegelnden Kathode $Ag—K_2O—K$ (b) für drei verschiedene Wellenlängen.

Hagen und Rubens[1]) keinen merklichen Unterschied in der Schwärzung auf.

1) Hagen u. Rubens, Ann. d. Phys. 8, 1. 1902.

4. Ergebnisse an Kalium.

An einer in der oben beschriebenen Weise hergestellten Kaliumkathode wurde folgendes Ergebnis erzielt. Die Oberfläche erschien nach Fertigstellung bei Betrachtung als bläulichviolett angelaufener Spiegel. Die absolute lichtelektrische Ausbeute ist sehr hoch und liegt in der Größenordnung von 10^{-3} Coul/cal[1]) (Fig. 5a). In Übereinstimmung mit früheren Messungen wurden an dieser Oberfläche ein kurzwelliges Maximum bei $\sim 420\,m\mu$ und ein langwelliges bei $\sim 490\,m\mu$ gefunden (Kurven *Ph*). Wie schon

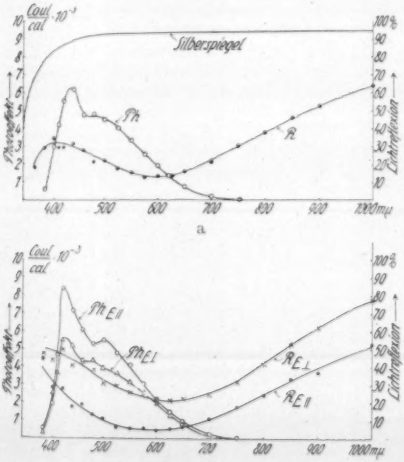


Fig. 5. Vergleichende Messung des Photoeffektes und der optischen Reflexion an einer spiegelnden Kathode $Ag{-}K_2O{-}K$. (Schicht 1) Lichtreflexion am Silberspiegel. a) unpolarisiert; b) polarisiert.

früher betont wurde, ist das langwellige Maximum nur schwach ausgebildet, weil es mit dem kurzwelligen zu eng benachbart ist. Die Ausbildungstendenz ist jedoch mit Sicherheit zu erkennen. Die Messung der zu dem jeweiligen Photoeffekt zugeordneten reflektierten Lichtmenge ist in Prozenten des einfallenden Lichtes durch die Kurve *R* wiedergegeben. Charakteristisch für diese Kurve ist ein Minimum bei $\sim 600\,m\mu$. Der Anstieg nach langen Wellen erfolgt stetig. Bei $\sim 1500\,m\mu$ dürfte das Reflexionsvermögen des reinen Silbers nahezu erreicht werden. Bis zu dieser Stelle konnte jedoch mit Rücksicht auf die rote Grenze der Photometrierzelle nicht gemessen werden. Der Anstieg der Reflexionskurve von $600\,m\mu$ nach kurzen Wellen erreicht einen Maximalwert bei $\sim 400\,m\mu$ und fällt dann ab. Es hat den Anschein, als ob dann die Werte erreicht werden, die dem reinen Silberspiegel größenordnungsmäßig in diesem Spektralgebiet zukommen. Zu diesem Zwecke ist vergleichsweise die Reflexionskurve des reinen Silbers mit eingezeichnet. Zusammenfassend kann über diese Messung gesagt werden, daß zwischen den spektralen Lagen der Extremwerte von Photoeffekt und Lichtreflexion kein unmittelbarer Zusammenhang besteht. Die Maxima des Photoeffektes zeichnen sich nicht als Minima in der Lichtreflexion ab. Insofern wird der Photoeffekt nicht „normal", wenn er auf absorbiertes Licht bezogen wird. Das gilt auch für alle folgenden Messungen.

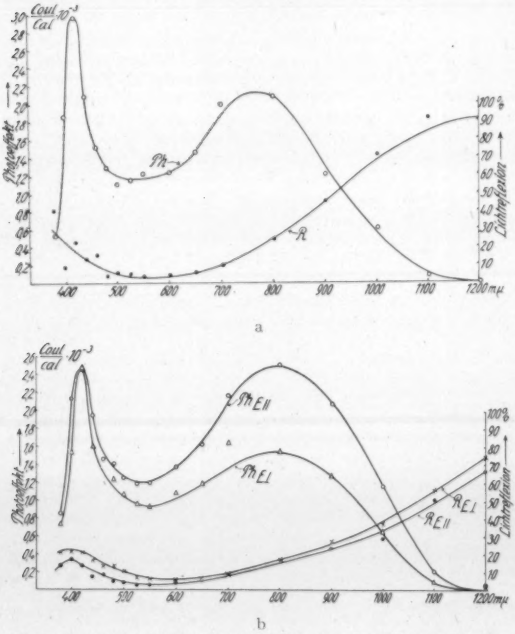
Wird dieselbe Untersuchung mit linear polarisiertem Licht in den beiden Hauptlagen $E_\parallel$ und $E_\perp$ ($E_\parallel$ entspricht dem elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene, $E_\perp$ dem senkrecht zur Einfallsebene) ausgeführt, so bleiben auf den ersten Blick die charakteristischen Verläufe für Photoeffekt und Lichtreflexion erhalten (Fig. 5b). Hinsichtlich des Photoeffektes tritt nun deutlich hervor, daß das langwellige selektive Maximum für $E_\parallel$ stärker ausgebildet ist als für $E_\perp$. Dieser Befund bildet eine gewichtige Stütze dafür, daß das langwellige selektive Maximum als eine optische Oberflächenabsorptionsbande im Sinne von Gudden und Pohl anzusprechen ist, wie ich es bereits früher aufgefaßt habe. Daß dieses Maximum auch für $E_\perp$ angedeutet ist, liegt in diesem Zusammenhang an der offenbar nicht zu umgehenden Rauhigkeit der Schichtenkomponente K_2O. Das kurzwellige Maximum ist für beide Vektorlagen stark ausgeprägt. Die Reflexionskurven sagen aus, daß das Licht für $E_\parallel$ stärker absorbiert wird als für $E_\perp$. Im übrigen haben beide Kurven einen ähnlichen Verlauf. Die Minima liegen um $600\,m\mu$ und sind etwas gegeneinander verschoben. Bemerkenswert ist die Tendenz eines Zusammenschlusses beider Kurven im Ultravioletten bei $380\,m\mu$ und der hohe Wert der Reflexion von 45 Proz. an dieser Stelle. Ein Abfall beider Kurven in Richtung des bekannten Reflexionsminimums des reinen Silbers ähnlich wie in Fig. 5a konnte nicht festgestellt werden, da die Lichtintensität des polarisierten Lichtes für eine genaue Messung in diesem Gebiet zu schwach war. In einigen ausgeführten Messungen ist die Streuung der einzelnen Punkte im Violetten merklicher. Dies ist neben der geringen zur Verfügung stehenden Lichtintensität auf die Bauart der Versuchszelle zurückzuführen. Die Photoströme können hier leicht der Wirkung steuernder Wandladungen unterliegen. Hervorgehoben

[1]) Der Photoeffekt ist immer auf auffallendes Licht bezogen.

sei noch die hohe Lichtreflexion von nahezu 80 Proz. für $E_\perp$ bei 1000 mμ, die auf einen hohen Spiegelungsgrad der Oberfläche hinweist.

5. Ergebnisse an Zäsium.

Der Charakter der an den Photokathoden Ag—Cs_2O—Cs erzielten Ergebnisse (Fig. 6a) ist nun den oben beschriebenen ziemlich ähnlich.



a

b

Fig. 6. Vergleichende Messung des Photoeffektes und der optischen Reflexion an einer spiegelnden Kathode Ag—Cs_2O—Cs (Schicht 2). a) unpolarisiert; b) polarisiert.

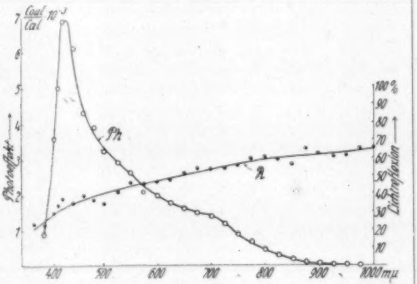
Die Oberfläche erschien hier bei Betrachtung als gelbviolett angelaufener Spiegel. Die absolute Ausbeute liegt in der Größenordnung von 10^{-3} Coul/cal, bezogen auf auffallendes Licht. Der Verlauf der spektralen Kurve steht in Übereinstimmung mit früher mitgeteilten Ergebnissen. Es wurden wieder zwei selektive Maxima gefunden, ein kurzwelliges bei ~ 420 mμ und ein langwelliges bei ~ 780 mμ. Die Lichtreflexion zeigt mit 5 Proz. ein Minimum um 550 mμ, und erreicht im Ultraroten Werte bis 90 Proz., was nahezu dem Verhalten eines reinen Silberspiegels entspricht. Im Violetten werden ähnlich wie bei Kalium hohe Werte der Lichtreflexion beobachtet, nur ist die Streuung der Punkte zu groß, um in diesem Falle einen genauen Kurvenverlauf anzugeben.

Die Messung des Photoeffektes und der Lichtreflexion im polarisierten Licht ergibt qualitativ eine ähnliche Aufspaltung der Kurven (Fig. 6b) wie bei den oben geschilderten Messungen an der Kaliumzelle. Das langwellige Maximum ist für $E_\parallel$ wesentlich stärker ausgebildet als für $E_\perp$. Das soll wiederum eine Stütze dafür sein, dieses Maximum als eine an $E_\parallel$ gebundene optische Absorptionsbande adsorbierter Cs-Atome zu deuten. Bei weiterer Verminderung der Zwischenschichtdicke würde das Vektorverhältnis beider Ströme noch stärker ausgebildet sein. Das Maximum für $E_\perp$ würde noch mehr zurücktreten. Indessen würde bei zu starker Verminderung jedoch gleichzeitig das selektive Maximum für $E_\parallel$ absinken, da dieses an die Existenz der Zwischenschicht gebunden ist. Im Gegensatz zu dem langwelligen Maximum ist das kurzwellige für beide Vektorlagen gleich stark ausgebildet. Das mag vorläufig auf die Notwendigkeit hinweisen, diesem Maximum eine andere Deutung zukommen zu lassen. Die Minima der Lichtreflexionskurven sind für beide Vektorlagen gegeneinander verschoben. $E_\parallel$ wird wieder stärker absorbiert als $E_\perp$. Der Abfall der Lichtreflexion von 400 mμ nach dem Ultravioletten tritt für $E_\parallel$ gut hervor. Zwischen 650 und 800 mμ kommen die Kurven fast zur Deckung. Hier müßte die Meßgenauigkeit gesteigert werden. Die im Ultraroten erzielten Lichtreflexionen erreichen wieder sehr hohe Werte. Wichtig ist wiederum das Ergebnis, daß sich die Extremwerte des Photoeffektes nicht in der Reflexionskurve abzeichnen.

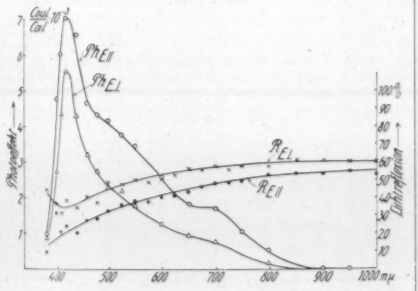
Ergänzend sei gesagt, daß die belichteten Flächenelemente der Kathode für die in Fig. 6a und b dargestellten Messungen nicht ganz die gleichen waren.

Von Interesse mag noch ein weiteres Versuchsergebnis an einer Photokathode Ag—(Cs_2O)—Cs (Fig. 7) sein, bei der die Zwischenschicht sehr schwach ausgebildet ist. Der

Photoeffekt zeigt das kurzwellige Maximum und die schwache Ausbildungstendenz des langwelligen Maximums bei $\sim 700 m\mu$. Die relative rote Grenze ist gegenüber der in Fig. 6 gemessenen Schicht nach 1000 $m\mu$ zurückgezogen. Die Lichtreflexionskurve weist kein Minimum mehr auf, sondern verläuft von kurzen nach langen Wellen zu im wesentlichen langsam stetig ansteigend. Sie wird qualitativ schon der Licht-



a



b

Fig. 7. Vergleichende Messung des Photoeffektes und der optischen Reflexion an einer spiegelnden Kathode $Ag-(Cs_2O)-Cs$ mit schwach ausgebildeter Zwischenschicht (Schicht 3).

a) unpolarisiert; b) polarisiert.

reflexionskurve des reinen Silberspiegels vergleichbar. Die Untersuchung im polarisierten Licht ergibt für $E_{\parallel}$ wieder eine stärkere Lichtabsorption als für $E_{\perp}$ (Fig. 7b). Der Photoeffekt ist entsprechend für $E_{\parallel}$ größer als für $E_{\perp}$. Es soll wiederum hervorgehoben werden, daß die Andeutung des langwelligen Maximums bei 700 $m\mu$ für $E_{\parallel}$ stärker hervortritt als für $E_{\perp}$. Das kurzwellige Maximum ist für beide Vektorlagen deutlich ausgeprägt vorhanden.

Es wäre nun naheliegend, das optische und lichtelektrische Verhalten solcher Oberflächen zu untersuchen, die die Zwischenschicht überhaupt nicht enthalten. Es wurde gefunden, daß an reinen im Hochvakuum durch Verdampfung gebildeten Spiegeln gegenüber solchen, die spontan Alkalimetall adsorbieren, kein mit der hier angewendeten Meßmethode und erzielten Genauigkeit erfaßbarer Unterschied in der Lichtreflexion besteht. Zudem sind solche Spiegel, die Alkalimetall aus einem Überschuß adsorbieren, in ihrem lichtelektrischen Verhalten sehr unbeständig, wenn man nicht besondere Maßnahmen trifft, den Dampfdruck in der Zelle konstant zu halten[1]). Im Rahmen der hier gestellten Aufgabe sei noch einmal hervorgehoben, daß an solchen Oberflächen das langwellige Maximum fehlt. Der Unterschied der Photoströme ist für die beiden Vektorlagen sehr groß.

6. Diskussion der Ergebnisse.

Die mitgeteilten Ergebnisse lassen erkennen, daß sich die selektive lichtelektrische Wirkung nicht in der Lichtreflexionskurve abzeichnet. Den Maxima der photoelektrischen Ausbeute entsprechen keine Minima der Lichtreflexion. In einem Falle ist hierfür wohl eine Andeutung vorhanden (Fig. 7b), und zwar bei der Lichtreflexionskurve für $E_{\perp}$. Zur Sicherstellung dieses Befundes müßten allerdings noch mehr Meßpunkte im Ultravioletten vorhanden sein.

Die vergleichenden Messungen von Photoeffekt und Lichtreflexion werden durch die geringe Dicke der Oberflächenkomponente M_2O-M ermöglicht. Diese ist für die untersuchten Zellen in der Tabelle verzeichnet. Natürlich kann es sich dabei nur um Schätzungen handeln. Daß diese Schichtdicke mit Sicherheit um eine Zehnerpotenz kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist, mag daraus hervorgehen, daß die Spiegelung der Oberfläche für den Beschauer nach Aufbringen der Komponente M_2O-M gewahrt bleibt. Das geht auch aus den Spaltphotographien (Fig. 3) hervor. Auf der anderen Seite sind die Oberflächen doch so „rauh", daß auch für $E_{\perp}$ ein selektiver Effekt vorhanden ist. Die Vektorabhängigkeit des langwelligen Maximums tritt jedoch genügend klar hervor. Damit wird ein Teil der hier gestellten Aufgabe gelöst, nämlich die Deutung des langwelligen Maximums.

Die Schichtdicke, in der sich die optische Absorption des einfallenden Lichtes abwickelt, ist von der Größenordnung einer Lichtwellenlänge.

1) Vgl. H. E. Ives, Astrophys. Journ. **60**, 209, 1924.

Dagegen ist der Anteil derjenigen Absorption, die eine nach außen beobachtbare Elektronenemission nach sich zieht, wesentlich kleiner. Das Verhältnis der Oberflächenabsorption zur Volumenabsorption beträgt für dicke einheitliche Metallschichten $1:10^4$ [1]). Größenordnungsmäßig wird dieses Zahlenverhältnis auch auf den hier untersuchten zusammengesetzten Schichtentypus $Ag—M_2O—M$ zur Anwendung kommen dürfen. Hieraus würde verständlich, daß sich das langwellige selektive Maximum, was als optische Oberflächenabsorptionsbande gedeutet wird, nicht in der Lichtreflexionskurve abzeichnen kann. Die Deutung dieses Maximums kann also lediglich aus dem Verhalten des Photoeffektes im polarisierten Licht herbeigeführt werden. So wurde gefunden, daß das langwellige Maximum für $E_{\parallel}$ stärker ausgebildet ist als für $E_{\perp}$. Natürlich ist die hier gefundene Vektorabhängigkeit bei weitem nicht so ausgeprägt, wie sie etwa an Flüssigkeitsspiegeln einer $K—Na$-Legierung von Pohl und Pringsheim [2]) beobachtet wurde. Es ist jedoch oben auseinandergesetzt worden, daß die Zwischenschicht zur Herbeiführung des langwelligen Maximums vorhanden sein muß. Mit dem Anwachsen der Zwischenschichtdicke wird das Verhältnis der Ströme für die beiden Vektorlagen immer kleiner werden. Wenn man im Spektralgebiet des langwelligen Maximums das Verhältnis der Photoströme für in und senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht bestimmt, so erhält man für dieses Verhältnis am Maximum einen Extremwert. Man hat also anzunehmen, daß die selektive Emission an $E_{\parallel}$ gebunden ist und daß ihr eine selektive, ebenfalls an $E_{\parallel}$ gebundene Lichtabsorption vorausgeht [3]). Wesentlich scheint mir der Hinweis darauf, daß mit diesen Ergebnissen das langwellige Maximum die oben angeführte Deutung von Gudden und Pohl erfahren muß und daß die selektive Lichtabsorption dünner Alkalischichten von der Unterlage (Zwischenschicht) abhängt. Durch Adsorption des Zäsiums auf seinem Oxyd wird diese selektive Lichtabsorption und damit entsprechend die selektive Elektronenemission so außerordentlich stark nach langen Wellen verschoben. Für die Schicht $Ag—K_2O—K$ gelten entsprechend dieselben Betrachtungen. In der Deutung des kurzwelligen Maximums entstehen nach wie vor Schwierigkeiten. Es scheint in seiner relativen Ausbildungsschärfe unabhängig von der Orientierung des elektrischen Lichtvektors zu sein. Ein ähnliches, hinsichtlich seiner relativen Ausbildungsschärfe von der Vektorlage unabhängiges Maximum haben Pohl und Pringsheim [1]) am spiegelnden Kalzium beobachtet. Es müßte an den hier untersuchten Zellen noch der Einfallswinkel variiert werden. Die Diskussionen, die man sonst über das kurzwellige Maximum anstellen kann, habe ich in meiner früheren Arbeit [2]) zusammengefaßt. Sollte die dort geäußerte, von Ives entlehnte Deutung richtig sein, daß das kurzwellige Maximum durch die optischen Eigenschaften des Silbers bedingt ist, so wäre zur Beweisführung vorzuschlagen, in dem Schichtentypus $Ag—M_2O—M$ das Silber durch andere Trägermetalle zu ersetzen.

1) H. Fröhlich, a. a. O.
2) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 682, 1910.
3) R. Fleischmann, a. a. O.

7. Zusammenfassung.

1. Es wird eine einfache lichtelektrische Zelle beschrieben, die es gestattet, an spiegelnden ebenen Kathodenoberflächen mit zweifach selektiver Wirkung vergleichende Messungen über den Photoeffekt und die zugeordnete Lichtreflexion vorzunehmen.
2. Die selektiven Photoeffekte zeichnen sich an den hier hergestellten Oberflächen nicht in der Lichtreflexionskurve ab.
3. Die früher gegebene Deutung der langwelligen Maxima wird auf Grund von Messungen mit polarisiertem Licht sichergestellt. Es handelt sich hier im Sinne von Gudden und Pohl um „optische Absorptionsbanden adsorbierter Alkaliatome".
4. Die endgültige Deutung der kurzwelligen Maxima erfordert eine Variation des Metalles für den Trägerspiegel.

1) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **15**, 111, 1913.
2) W. Kluge, a. a. O.

(Eingegangen 7. April 1933.)

Über eine mögliche gemeinsame Ursache von Subelektronenladungen und Elektrophotophorese.

Von Kurt Sitte.

(Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

1. Einleitung.

Seit vor mehr als zwanzig Jahren Ehrenhaft[1]) zum ersten Male auf die Möglichkeit einer direkten Ladungsmessung an kleinen Teilchen hinwies, sind bekanntlich an vielen Orten derartige Beobachtungen vorgenommen worden, ohne eine Entscheidung der Frage nach der Existenz der von Ehrenhaft behaupteten „Subelektronenladungen" zwingend herbeizuführen. Dies wird verständlich, wenn man die Schwierigkeiten beachtet, mit denen die Methode zu kämpfen hat. Wir erwähnen nur allgemein Bekanntes, wenn wir sie hier kurz skizzieren: Unterschreitungen der Elementarladung sollen nach Ehrenhaft vor allem an extrem kleinen Probekörpern auftreten, und gerade bei diesen befindet man sich in einem Gebiet, wo bei normalen Gasdrucken über das Fallgesetz der submikroskopischen Kugeln wenig bekannt ist. Man ist vielmehr gezwungen, empirische oder halbempirische Formeln für die Beweglichkeit der Pk. zu verwenden, und es ist klar, daß diese Methode eine gewisse Willkür aufweist. So bedeutete die Einführung einer Druckmethode[2]), bei der der Fall des gleichen Teilchens innerhalb eines sehr großen Druckintervalls beobachtet und bis zu so kleinen Werten der freien Weglänge gemessen werden kann, daß man mit ziemlicher Sicherheit die Gültigkeit der Stokesschen Formel für die Beweglichkeit annehmen muß, wohl den größten Fortschritt, der auf diesem Gebiete seit den grundlegenden Experimenten Ehrenhafts gemacht wurde. Die sehr exakten Messungen, die mit dieser Methode in der Wiener Schule durchgeführt wurden, sollen nun nach Meinung ihrer Autoren die Existenz von Subelektronenladungen sicherstellen.

Der letzte Einwand, der gegen diese Messungen noch gemacht wurde, ist eigentlich alt: es soll die Annahme irrig sein, daß die Dichte der kleinen Pk. mit der makroskopischen Dichte identisch ist. Bei festen Körpern könnte dies etwa durch Abweichungen von der kompakten Struktur, Risse oder Sprünge im Körper hervorgerufen sein, bei Flüssigkeiten durch chemische Veränderungen. Als Stütze dafür sollen die bei Regener[1]) durchgeführten Ladungsmessungen an verdampfenden Quecksilber-Pk. dienen. Als verbesserte Fortsetzung einer Arbeit von Sanzenbacher[2]) im gleichen Institut zeigen Nestle und Schäfer, daß alle regulär verdampfenden Teilchen ganzzahlige Vielfache der Elementarladung tragen, während bei solchen Pk., an denen keine Verdampfung festzustellen war („stabile" Teilchen), Unterschreitungen vorkamen. Als Ursache dieser Abweichungen kann man nun annehmen, daß die stabilen Teilchen oberflächlich oxydiert sind, daß diese Oxydschicht das Verdampfen der Pk. verhindert und gleichzeitig infolge ihrer geringeren Dichte zu einer Überschätzung der Beweglichkeit Anlaß gibt, also zu einer Unterschätzung der Ladung. Der Schluß, daß die stabilen Teilchen verunreinigt sind, wird auch durch andere Überlegungen wahrscheinlich gemacht. Allerdings müßten die *Hg*-Teilchen, um Unterschreitungen der Ladung in der beobachteten Größe vorzutäuschen, bis zu etwa 30 Proz. ihrer Dicke aus einer Oxydschicht bestehen, also nicht nur oberflächlich verändert sein, und bei den festen Körpern müßten die Strukturfehler bis 50 Proz. des Volumens ausmachen.

Ob man wirklich mit der Annahme der makroskopischen Dichte für die mikroskopischen Pk. zu falschen Beweglichkeiten kommt, wird sich mit den in der letzten Zeit verwendeten Arbeitsmethoden kaum entscheiden lassen. Der einzige Ausweg scheint hier ein Ausbau der alten Methode zu sein, die auf Vorschlag von Einstein zuerst von Weiß[3]) benutzt wurde und seither z. B. von Fürth[4]), Schmid[5]) u. a. verwendet wurde. Man mißt außer Fall- und Steiggeschwindigkeit der Pk. noch ihre Brownsche Bewegung und gewinnt so eine dritte Bestimmungsgleichung für die drei Unbekannten e (Ladung), B (Beweglichkeit) und m (Masse). Allerdings erfordert diese Methode, wie bereits vielfach gezeigt wurde, eine außerordentlich große Anzahl von Einzelbeobachtungen, um die verschiedenen Größen mit einiger Genauigkeit zu bestimmen.

Im folgenden soll eine mögliche neue Fehlerquelle gezeigt und diskutiert werden, die alle Ladungsmessungen an kleinen Teilchen verfälschen könnte und zugleich zur Erklärung des

1) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **11**, 619, 940, 1910; Wien. Ber. **119**, 815, 1910.
2) Z. B. F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **33**, 673, 1932; E. Wasser, Zeitschr. f. Phys. **78**, 492, 1932.

1) E. Regener, Zeitschr. f. Phys. **77**, 170, 1932; R. Nestle, ebenda, S. 174; K. Schäfer, ebenda, S. 198.
2) R. Sanzenbacher, Zeitschr. f. Phys. **39**, 251, 1926.
3) E. Weiß, Wien. Ber. **120**, 1029, 1911.
4) R. Fürth, Ann. d. Phys. **59**, 409, 1919; **60**, 77, 1919; **63**, 521, 1920.
5) E. Schmid, Wien. Ber. **129**, 813, 1920.

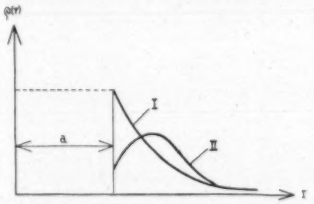
ebenfalls in der Wiener Schule entdeckten Effekts der Elektrophotophorese herangezogen werden kann[1]). Die Verwendung der Weißschen Methode würde auch diese Fehlerquelle eliminieren.

2. Ladungsmessung.

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen war eine Arbeit von Halpern[2]) zur Photophorese, in der gezeigt wird, daß die von den kleinen Partikeln aufgenommene Energie ausreichen müßte, um die Teilchen zum sofortigen Verdampfen zu bringen. Daß dies nicht eintritt, führt Halpern auf eine an dem Pk. adsorbierte Gasschicht zurück, die die Übergangsleitfähigkeit erhöht und damit die Temperaturdifferenz zwischen dem Partikel und der umgebenden Gasschicht herabsetzt. Es scheint nun ganz gut denkbar, daß die aufgenommene Energie, die also relativ groß ist, in dem Pk. auch andere Wirkungen auslöst: sie sollte dort eine oberflächliche Verdampfung und eine Elektronenemission durch Photoeffekt oder Glühemission hervorrufen können.

Die so ausgesendeten Elektronen — und evtl. Ionen des Probekörpermaterials — werden sich nun im Feld des Partikels verteilen und dabei noch durch Zusammenstöße mit den Molekülen des umgebenden Gases, also Ionisation, ihre Energie verlieren. Dabei ist es zunächst gleichgültig, ob das Teilchen von vornherein geladen war oder seine Ladung erst durch Elektronenemission bekam. — Im allgemeinen wird der Pk. natürlich durch Einfangen der in seiner unmittelbaren Umgebung erzeugten sekundären Ladungsträger des entgegengesetzten Vorzeichens eine kleine Absolutladung annehmen. Es stellt sich dann ein Gleichgewichtszustand ein, der raschen Schwankungen unterworfen sein wird und außer von der Natur des Pk. noch wesentlich von der absorbierten Energie abhängen wird.

Die Gasschicht in unmittelbarer Umgebung des Teilchens enthält also verschiedene Ladungsträger: Elektronen, Gasionen und evtl. noch durch Verdampfung gebildete Ionen des Pk.-Materials. Im Feld des Zentralkörpers können diese nun zu einer Ladungsverteilung führen, bei der in der Nähe des Pk. mehr Ladungsträger entgegengesetzten als gleichen Vorzeichens vorhanden sind, während nach außen hin die gleichen Vorzeichens überwiegen. Beide aber werden mit wachsender Entfernung rasch abnehmen. Qualitativ wird die Verteilung der beiden Ladungsträgersorten als Funktion des Abstandes etwa so aussehen (a Teilchenradius, I Verteilung der Ladungsträger entgegengesetzten, II gleichen Vorzeichens):



Es fällt hier eine gewisse Ähnlichkeit dieser „Ladungswolke" mit der Verteilung der Ionenladungen in der Nähe eines Zentralions nach der Theorie der starken Elektrolyte im Sinne von Debye-Hückel-Onsager-Falkenhagen unmittelbar auf. Daher muß man erwarten, daß, wenn die Ladungswolke sozusagen stark genug an den Zentralkörper gebunden ist, wenn also die äußere Feldstärke kleiner ist als die vom Pk. herrührende bis zu einem Abstand, wo die Ladungsdichte schon sehr klein ist, auch hier ähnliche Beweglichkeitsänderungen eintreten werden, wie sie für die Leitfähigkeit der Elektrolyte bereits gut bekannt sind[1]). Wie man leicht nachrechnet, wird bei den von Ehrenhaft verwendeten Feldstärken (Schwebefeldstärke etwa 1 abs. est. E.) und Partikelgrößen ($1-2 \cdot 10^{-5}$ cm) das äußere Feld erst in einem Abstand von der Größenordnung des Partikelradius größer als das des Pk., wenn dessen Ladung nur ein Elementarquantum oder ein geringes Vielfaches desselben beträgt. Wenn also in diesem Abstand die Ladungsdichte beider Träger bereits sehr klein ist, wird auch bei Einschalten des Feldes der größte Teil der Ladungswolke an das Teilchen gebunden bleiben.

Wir wollen nun überlegen, was daraus für die Bewegung des Teilchens folgt. Nehmen wir etwa an, das Teilchen sei positiv geladen; dann wird sich in der unmittelbaren Nähe des Pk. eine überwiegende negative, in größerer Entfernung positive Raumladung ausbilden. Bei der Bewegung des Teilchens muß sich da ein Effekt bemerkbar machen, der den „Ionenkräften" bei den Leitfähigkeitserscheinungen im Sinne der Debyeschen Theorie einigermaßen analog ist: vor dem Teilchen wird eine etwas kleinere negative Ladungsdichte entstehen als hinter dem Teilchen, die Geschwindigkeit wird also gebremst, und diese „zusätzliche Reibungskraft" wird mit

1) Den Hinweis auf die hier angedeuteten Möglichkeiten und die Anregung zu ihrer näheren Diskussion verdanke ich Herrn Prof. R. Fürth.

2) O. Halpern, Ann. d. Phys. **73**, 457, 1924.

1) Z. B. H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig 1932.

wachsender Geschwindigkeit des Teilchens zunehmen. Aus der Verwendung der Stokesschen Formel folgt demnach ein zu kleiner Wert für den Teilchenradius, und auch die Ladung des Pk. wird unterschätzt.

Es muß betont werden, daß die Bewegung des Teilchens durch die Gesamtladung der Wolke bedingt ist; daher kann es eintreten, daß die Ladung des Zentralkörpers größer ist als ein Elementarquantum, die gemessene Ladung aber diesem Werte nahekommt. Der Zentralkörper ist nur entscheidend für die Messung der Beweglichkeit, nicht für die der Ladung.

Wir müssen uns jetzt überlegen, ob diese Ladungswolke überhaupt die Beweglichkeitsmessungen in dem Maße verfälschen kann, daß Unterschreitungen bis auf die Hälfte der Elementarladung vorgetäuscht werden. Das bedeutet, daß die wegen der Ladungsasymmetrie um den bewegten Pk. auftretenden Zusatzkräfte von der Größenordnung 10^{-10} Dyn werden. Eine exakte Berechnung ist leider unmöglich, wir müssen uns mit sehr rohen Abschätzungen begnügen, die aber doch alles Wesentliche zeigen.

Dazu ist zunächst die Kenntnis der Ladungsverteilung nötig. Nach dem Boltzmannschen Prinzip ist sie für die i-te Ladungsträgersorte im stationären Falle durch

$$\varrho_i(r) = C_i e^{-\frac{e_i\psi + F_i(r)}{kT}} \qquad (1)$$

gegeben, wo e_i die Ladung des betreffenden Ladungsträgers, $\psi(r)$ das Potential an der Stelle r und C_i eine Normierungskonstante bedeutet und $F_i(r)$ die „Reibungs"-Arbeit, die man braucht, um die Ladung e_i durch das Gas zu bewegen — also der Energieverlust durch Ionisierung in der umgebenden Gasschicht. Von F wissen wir nicht mehr, als daß es mit wachsendem r gegen Unendlich gehen muß. — Man sieht sofort, daß (1) wirklich den in der Figur dargestellten Verlauf nimmt.

Das Potential $\psi(r)$ in der Umgebung des Pk. wird sich aus der Poissonschen Gleichung ergeben:

$$\Delta\psi = \frac{4\pi}{D}\Sigma\varrho_i(r) = \frac{4\pi}{D}\sum_i C_i e^{-\frac{e_i\psi + F_i(r)}{kT}}. \qquad (2)$$

Wären alle $F_i = 0$, so könnte man die bekannte Debyesche Näherung benützen:

$$\Delta\psi = \varkappa^2\psi. \qquad (3)$$

und

$$\psi = \frac{e_0}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \qquad (3a)$$

wo e_0 die Ladung des Pk. bedeutet und $\varkappa$ die charakteristische Größe

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\Sigma n_i z_i^2. \qquad (4)$$

(ε Elementarladung, n_i, z_i Zahl der i-ten Ladungsträger pro cm³ und ihre Wertigkeit). In Wirklichkeit wird aber wegen $F_i \neq 0$ die Ladungswolke rascher abnehmen, wie (1) zeigt; die Zusatzkraft wird daher größer sein müssen als im entsprechenden Falle bei den Elektrolyten. Wenn wir dann zeigen, daß bereits die Annahme $F_i = 0$ zu plausiblen Werten für die Zahl der vorhandenen Ladungsträger und für die charakteristische Länge $1/\varkappa$ führt, so muß dies a fortiori in dem angenommenen Falle $F_i \neq 0$ gelten.

Wir verlangen also, daß die bremsende Kraft von der gleichen Größenordnung wird wie die bewegende. Die Theorie der Elektrolyte ergibt für die „Ionenkraft" K_I im stationären Falle und für binäre Elektrolyte mit den Ladungen e_1 und e_2 [siehe z. B. Falkenhagen, Elektrolyte, Gleichung (493)] einen Ausdruck

$$K_I = \frac{|e_1 e_2|}{3DkT}\varkappa\frac{v}{B}\frac{q}{1+\sqrt{q}}. \qquad (5)$$

Dabei ist v die Geschwindigkeit des ersten Ions, B seine Beweglichkeit und q eine Größe, die von den Beweglichkeiten und Ladungen beider Ionensorten abhängt und von der Größenordnung 1 ist. Die Fallgeschwindigkeit v_f des Pk. ist dann durch die Gleichung

$$mg - \frac{|e_1 e_2|}{3DkT}\varkappa\frac{v_f}{B}\frac{q}{1+\sqrt{q}} = \frac{v_f}{B} \qquad (6)$$

bestimmt. Wenn wir nun etwa verlangen, daß K_I die Fallgeschwindigkeit auf die Hälfte des Wertes verringern soll, den sie bei Abwesenheit der Ladungswolke hätte, erhalten wir für $\varkappa$ die Bedingung

$$\varkappa = \frac{3DkT}{|e_1 e_2|}\frac{1+\sqrt{q}}{q}. \qquad (7)$$

Mit $D = 1$, $T = 300°$, $e_1 = e_2 = \varepsilon$ und $\frac{1+\sqrt{q}}{q} = 1$ ergibt das $\varkappa = 5{,}4 \cdot 10^5\ \mathrm{cm}^{-1}$, also eine charakteristische Länge von etwa $1/2 \cdot 10^{-5}$ cm. Das bedeutet bekanntlich, daß in dieser Entfernung die Ladungsdichte auf den e-ten Teil abgenommen hat. — Aus (4) erhalten wir dann für die Zahl der Ladungsträger pro cm³, wenn alle einfache Ladungen tragen, etwa $4{,}2 \cdot 10^{16}$. Auf unser Problem angewendet heißt das, daß eine Anzahl von ungefähr 800 Ladungsträgern sich in einem kleineren Abstande als $1/2 \cdot 10^{-5}$ cm vom Pk. befinden, wenn wir dessen Radius mit $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm ansetzen. Diese Zahl ist sicher nicht als unwahrscheinlich hoch anzusehen, und es ist zu bedenken, daß sie eine obere Schranke darstellt.

Auch die Existenzmöglichkeit einer fest gebundenen Raumladungswolke wird damit im nachhinein bewiesen: die charakteristische Länge ist klein genug, um eine stabile Bindung des Großteiles der Wolke zu gewährleisten. So dürfte unsere rohe Approximation bereits allen Anforderungen genügen, die wir an sie stellen wollten; sie zeigt, daß der Pk. tatsächlich eine Raumladung festhalten kann und daß mit vernünftigen Annahmen über die Zahl der Ladungsträger schon Beeinflussungen der verlangten Größenordnung resultieren.

Ein entscheidendes Experiment zur Prüfung unserer Grundannahme bestünde vielleicht in der Beobachtung der Bewegung eines Pk. in einem Felde, dem ein weit stärkeres Wechselfeld überlagert ist. Dieses Wechselfeld soll nur dazu da sein, um die Raumladung wegzuschaffen; allerdings würde man das Partikel nur als Strich sehen, worunter die Meßgenauigkeit leiden dürfte. Man hätte einfach die Fall- und Steigzeiten dieses Striches zu messen. Außerdem erhielte man, wenn man die Länge des Striches mißt, eine dritte Bestimmungsgleichung zur Berechnung von e, m und B mit wesentlich geringerem Arbeitsaufwand als durch die Beobachtung der Brownschen Bewegung des Pk.

Als Stütze unserer Annahme kann man wohl noch die experimentell bekannte Tatsache ansehen, daß Subelektronenladungen nur an extrem kleinen Teilchen gefunden wurden[1]). Denn daß bei Pk. von $1-2 \cdot 10^{-5}$ cm Radius noch Strukturfehler auftreten, nicht aber bei solchen von etwa $4 \cdot 10^{-5}$ cm, daß also ein „Grenzradius" für Materialfehler existiert, ist vollkommen unverständlich. Dagegen ist es klar, daß eine festgehaltene Ladungswolke bei so großen Partikeln nicht mehr vorkommen kann.

3. Elektrophotophorese.

Gleichfalls in der Schule von Ehrenhaft[2]) wurde ein Effekt gefunden, der so beschrieben wird (zitiert nach Reiß, l. c.): „Bringt man ungeladene Pk. bestimmter Substanzen zwischen die Platten des Kondensators und beleuchtet sie mit einem sehr intensiven Lichtstrahl, so werden die Pk. . . . mehr oder weniger schnell zu Boden fallen. . . . Wird nun ein homogenes vertikales elektrisches Feld eingeschaltet, so zeigt sich, daß manche Pk. einen Bewegungsimpuls in der Feldrichtung erhalten, d. h. einige fallen schneller als ohne Feld, einige langsamer, einige werden sogar gegen die Schwerkraft mit einer Geschwindigkeit von 10^{-3} cm/sec bei Atmosphärendruck gehoben . . ." Weiter zeigt sich, daß der Effekt mit der Feldrichtung kommutierbar ist, daß er bei Aussetzen der starken Beleuchtung verschwindet und mit wachsender Feldstärke einem Sättigungswert zuzugehen scheint.

Zur Erklärung dieses Effektes (und des analogen im Magnetfeld, der Magnetophotophorese) nehmen Ehrenhaft, Reiß und Wasser an, daß der Akkommodationskoeffizient durch elektrische und magnetische Felder beeinflußbar ist, daß also im Feld die Reflexionsbedingungen der Gasmoleküle an der Teilchenoberfläche geändert werden. Physikalisch würde das wohl ein Einstellen der Dipole der an der Oberfläche haftenden Gasmoleküle im Feld bedeuten. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß bei den verwendeten Feldstärken von 1–10 abs. est. E. die Wärmeenergie kT rund das Tausendfache der elektrischen, Dipolmoment × Feldstärke, beträgt. Auch ist kaum einzusehen, warum auf diese Weise manche Pk. in der Feldrichtung, andere gegen sie beschleunigt werden.

Nimmt man aber im Sinne der Ausführungen in § 2 die Möglichkeit einer Ladungswolke um das Teilchen an, so ist verständlich, daß durch Einschalten der starken Beleuchtung — erhöhte Energiezufuhr — aus dem ungeladenen Teilchen ein geladenes mit der entsprechenden Raumladung wird. (Der ungeladene Charakter der Pk. muß wohl erst bei schwacher Beleuchtung konstatiert worden sein.) Bei Ausschalten der Beleuchtung muß der frühere Gleichgewichtszustand wiederhergestellt werden, das Teilchen also ungeladen bleiben.

Bringt man aber das stark beleuchtete Teilchen in ein Feld, so wird wieder der äußerste Teil seiner Ladungswolke abgeschleppt, und es wird im allgemeinen der festgehaltene Rest eine von Null verschiedene Gesamtladung behalten. Das Teilchen muß daher wie ein gewöhnlicher geladener Pk. im Felde laufen. Damit ergibt sich zunächst unmittelbar die Kommutierbarkeit des Effektes mit der Feldstärke. Weiter wird auch das Verhalten der E-v-Kurven leicht verständlich: bei wachsender Feldstärke wird von der Ladungswolke immer mehr abgeschleppt (aber stets noch aus dem Bereich, wo die Verteilung der verschiedenen Ladungsträger schon konstant ist, so daß die Gesamtladung sich dabei nicht ändert), und der restliche gebundene Teil muß dann nach außen hin rascher abfallen, entspricht also in seiner Wirkung einer stärkeren Wolke. Mit wachsender Feldstärke wird demnach die zusätzliche Reibungskraft stärker, und es ist denkbar, daß dies zu einem Zustand führen

1) Z. B. E. Regener, Berl. Ber., S. 632, 1920; E. Radel, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **1**, 72, 1920, und Zeitschr. f. Phys. **3**, 63, 1920; M. König, Zeitschr. f. Phys. **11**, 253, 1922.

2) G. Placzek, Zeitschr. f. Phys. **49**, 601, 1928; F. Ehrenhaft, M. Reiß u. E. Wasser, Zeitschr. f. Phys. **60**, 754, 1930; M. Reiß, Physik. Zeitschr. **33**, 185, 1932.

kann, der den Eindruck einer Sättigung macht. — Die gleiche Abnahme der Beweglichkeit mit wachsender Feldstärke wäre natürlich auch bei den Ladungsmessungen zu erwarten, doch befindet man sich bei den dort verwendeten kleinen Feldstärken offenbar noch im linearen Teile der E-v-Kurven.

Schließlich können wir uns noch überlegen, welche Substanzen überhaupt einen derartigen Effekt zeigen können. Dies müßte in erster Linie für die Metalle und metallähnlichen Stoffe zutreffen. Kein Effekt sollte zu erwarten sein bei reinen Isolatoren. In der Tat zeigen nach Reiß folgende Stoffe eine Elektrophotophorese: *Se*, *Te*, *J*, *Sb*, *Bi*, *As*, *Fe*, *Ni*, verunreinigtes *Hg*, unreiner *P*. Kein Effekt wurde gefunden an: Öl, *S*, reinem *P*, reinem *Hg*, verdampftem Salmiak.

Die Tatsache, daß reines *Hg* im Gegensatz zu verunreinigtem keinen Effekt zeigt, steht nach unserer Annahme in Analogie zu dem Befund von Nestle und Schäfer, die an reinem, verdampfendem *Hg* keine Unterschreitungen der Elementarladung fanden, wohl aber an den „stabilen" Pk., die sie als verunreinigt erkannten. Verunreinigungen der Oberfläche durch Oxydschichten usw. müssen ja als eine Art „Oxydkathode" wirken, d. h. die Emission erhöhen. Wir haben aber noch zu erklären, warum die reinen *Hg*-Pk. keinen Effekt zeigen.

Es liegt nahe, zu diesem Zwecke die von den Pk. gleicher Größe und verschiedenen Materials absorbierte Energie zu vergleichen. Die zu diesem Zweck erforderlichen Formeln für die Absorption kleiner Kugeln hat Mie[1]) angegeben. Auch Halpern verwendet sie in seiner oben zitierten Arbeit. Leider sind aber die Teilchenradien der bei Ehrenhaft verwendeten Pk. schon so groß, daß man sehr viele Glieder in den Reihenentwicklungen für die Mieschen Koeffizienten (mindestens 10) berücksichtigen müßte. Der Rechenaufwand scheint zu groß für diesen Zweck. Wir wollen daher bloß die an den makroskopischen Körpern bestimmten Reflexionsvermögen als Vergleichsgröße heranziehen, da wohl der qualitative Verlauf im mikroskopischen und im makroskopischen nicht wesentlich verschieden sein dürfte. Tabelle I gibt die aus den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommenen Werte wieder, soweit sie für unsere Stoffe angegeben sind (es sind die Mittelwerte im sichtbaren Gebiete genommen). Dabei zeigt sich allerdings eine starke Verschiedenheit der Zahlen für das gleiche Material je nach der Vorbehandlung, für zerstäubte oder massive Körper. Wir geben daher beide Werte an; ferner bei *Se* den Mittelwert aus dem für das metallische und dem für das amorphe Material, da beide nur wenig verschieden sind, und ebenso bei *Te*, das kristallinisch gemessen wurde, den Mittelwert aus den wenig verschiedenen für beide Achsenrichtungen.

Tabelle

Substanz.											
	Hg	*Se*	*Te* kristallisiert	*J*	*Sb* massiv	*Bi* massiv	*As*	*Fe* massiv	*Fe* zerstäubt	*Ni* massiv	*Ni* zerstäubt
R.....	75.35	27.97	23.79	28.70	64.14	45.33	53.47	57.02	26,50	71,18	32,09

Wir sehen: mit Ausnahme des massiven *Ni* haben alle anderen Stoffe ein bedeutend kleineres Reflexionsvermögen als *Hg*, absorbieren daher weit mehr von der einfallenden Energie. Und daß dem Wert für das massive *Ni* keine sehr große Bedeutung zukommt, ist wohl klar. Außerdem ist die Auslösearbeit für Photoelektronen bei *Ni* kleiner als bei *Hg*. Wir können also von vornherein behaupten, daß der Effekt bei *Hg* von allen gemessenen Substanzen weitaus am kleinsten ausfallen muß, und der experimentelle Befund, der bei *Hg* keine Elektrophotophorese und keine Ladungsunterschreitungen zeigt, ist nicht besonders verwunderlich.

Es scheint also, daß Subelektronenladungen und Elektrophotophorese sich leicht auf dieselbe Ursache zurückführen lassen. Dann wäre zu erwarten, daß alle diejenigen Pk., bei denen Ladungsunterschreitungen gefunden werden, auch Elektrophotophorese zeigen sollten und umgekehrt. Derartige Untersuchungen liegen scheinbar bis heute nicht vor.

Elektro- und Magnetophotophorese wären demnach als wesentlich verschiedene Effekte zu betrachten. Zur Erklärung der Magnetophotophorese weisen schon Ehrenhaft, Reiß und Wasser darauf hin, daß sie durch Temperaturdifferenzen, hervorgerufen durch Magnetisierung des wärmedurchströmten Teilchens, entstanden sein könnte. Diese Erklärung scheint auch plausibler als die Zurückführung des Effektes auf Änderung der Reflexionsbedingungen für die Gasmoleküle durch das äußere Feld.

Wir wollen nicht behaupten, daß unsere Grundannahme einer gebundenen Ladungswolke die einzig mögliche ist, um die verschiedenen Meßergebnisse auf dem Gebiet der Ladungsmessung zu erklären; immerhin scheint sie eine bisher völlig unbeachtete denkbare Fehlerquelle

1) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

aufzudecken und verdient es daher vielleicht, zur Diskussion gestellt zu werden.

4. Zusammenfassung.

Die von verschiedenen Autoren gefundenen Unterschreitungen der Elementarladung an kleinen Teilchen sollen durch die Hypothese erklärt werden, daß die Teilchen eine Raumladungswolke von Elektronen, Gasionen und eventuell auch Ionen des Probekörpermaterials um sich festhalten, die ihre Beweglichkeit scheinbar vergrößert und damit zu falschen Werten für ihre Ladung führt. Es muß ausdrücklich betont werden, daß wir nur auf eine Möglichkeit hinweisen wollen, die bisher nicht beachtet wurde, für die wir aber keine Beweise angeben können. Der Vorteil unserer Hypothese liegt darin, daß sie auch zur Erklärung der Elektrophotophorese herangezogen werden kann, deren bisherige Deutung wenig befriedigend ist. Alle bei der Elektrophotophorese gefundenen Effekte lassen sich erklären, und ebenso läßt sich voraussagen, bei welchen Stoffen sie überhaupt auftreten kann.

Zur Prüfung unserer Grundannahme stehen zwei Wege zur Verfügung: einmal müßten alle Pk., an denen Subelektronenladungen gefunden wurden, auch Elektrophotophorese zeigen, und dann könnte man die Fall- und Steigzeiten von Teilchen in einem Felde messen, dem man ein starkes Wechselfeld (von möglichst hoher Frequenz) überlagert.

Prag, im April 1933.

(Eingegangen 11. April 1933.)

Anregung von charakteristischer Röntgenstrahlung durch Kanalstrahlenstoß.

Von Chr. Gerthsen u. W. Reusse.

1. Einleitung.

Unsere Kenntnis der Erregung von Wellenstrahlen durch den Stoß von Kanalstrahlen, insbesondere von Protonen, beschränkt sich im wesentlichen auf den Frequenzbereich des sichtbaren Lichtes und der ultravioletten Strahlen.

Die Anregung von Röntgenfrequenzen durch den Stoß positiver Strahlen ist bis jetzt mit Sicherheit nur im Bereiche der α-Strahlenenergien nachgewiesen. Hier sind die Anregungsbedingungen für Elemente kleiner und mittlerer Ordnungszahl in einer eingehenden Untersuchung von Bothe und Fränz[1]) geklärt worden. Alle Versuche[2]), im Bereich der normalen Kanalstrahlenenergien die Anregung der Röntgeneigenstrahlungen dieser Elemente nachzuweisen, sind bisher ohne sicheren Erfolg geblieben.

Theoretische Erwägungen, die auf der Anwendung der elementaren Erhaltungssätze der Mechanik auf den Zusammenstoß von Protonen und freien Elektronen beruhen, zeigen, daß maximal der 450. Teil der Protonenenergie dem Elektron mitgeteilt werden kann. Der Beobachtung zugängliche Zusammenstöße zwischen Protonen und Elektronen beziehen sich jedoch wesentlich auf atomgebundene Elektronen, für die die angeführte Überlegung nur näherungsweise Gültigkeit besitzen kann. Tatsächlich liegen auch schon Beobachtungen vor, aus denen mit Deutlichkeit hervorgeht, daß durch Protonenstoß ausgelösten Elektronen eine Energie mitgeteilt werden kann, die mehr als den 450. Teil der Protonenenergie beträgt. So hat G. Schneider[1]) Sekundärelektronen einer Energie gleich einem Hundertstel der Protonenenergie nachgewiesen.

Wir vermuten als Ursache den Einfluß der Bindung der Atomelektronen, welche bewirkt, daß der überschüssige Impuls an das Atom abgegeben werden kann, so daß auf diese Weise eine höhere Energieabgabe ermöglicht wird. Diese Abweichungen von den elementaren Gesetzen werden um so stärker sein, je fester die Atomelektronen gebunden sind, und man muß erwarten, daß die Energieabgabe zur Auslösung innerer Atomelektronen, die die Voraussetzung für die Emission charakteristischer Röntgenstrahlen ist, auch dann noch möglich ist, wenn diese den Betrag $^1/_{450}$ erheblich übersteigt.

Die Wahrscheinlichkeit, elementare Stoßprozesse einzuleiten, bei denen der abgegebene Bruchteil der Energie wesentlich größer ist als $^1/_{450}$, ist jedoch außerordentlich klein, und man bedarf, um die Existenz solcher Prozesse nachzuweisen, eines sehr empfindlichen Nachweismittels. Ebenso, wie in den Untersuchungen von Bothe und Fränz erst die Zählmethode die entscheidende Klärung der Anregungsverhältnisse bei dem α-Strahlenstoß herbeiführte, ist auch hier die Anwendung des Geigerschen Spitzenzählers für die Auffindung der durch Kanalstrahlen angeregten Röntgenstrahlen und ihrer Anregungsbedingungen ausschlaggebend[2]).

1) W. Bothe u. H. Fränz, Zeitschr. f. Phys. **52**, 466, 1928.

2) Chr. Gerthsen, Ann. **85**, 881, 1928; H. A. Barton, Journ. Frankl. Inst. **209**, 1, 1930.

1) G. Schneider, Ann. d. Phys. **11**, 357, 1931.

2) Bei den heute im Vordergrund des Interesses stehenden Versuchen über Atomzertrümmerung, welche den Spitzenzähler als Nachweis der Trümmer benutzen, ist mit besonderer Sorgfalt auf die Existenz bzw. Stärke einer begleitenden Röntgenstrahlung zu achten, die nicht mit einer aus Kernprozessen stammenden γ-Strahlung verwechselt werden darf.

Im folgenden werden Messungen über die Anregung der Al_K- und Mg_K-Strahlung und der Se_L-Strahlung im Energiebereich der Protonen zwischen 30 und 150 kV mitgeteilt. Die Anregungsenergien dieser Strahlungen liegen im Bereich von 1300 bis 1500 eV.

2. Apparaturbeschreibung.

Zur Erzeugung der Protonen wurde eine Kanalstrahlenapparatur in der von dem einen von uns[1]) angegebenen Multiplikationsschaltung benutzt. Da von dieser bisher noch keine ausführliche Beschreibung veröffentlicht ist, teilen wir zunächst die technischen Einzelheiten[2]) mit:

a) Prinzip und Ausführung der Multiplikationsschaltung:

Die in einer üblichen Wienschen Anordnung mit nachträglicher Beschleunigung der Kanalstrahlen erzeugten Protonen werden in einer ersten Umladungskammer U_1 (Wasserstoffdrucke einige 10^{-2} mm Hg) (Fig. 1), die

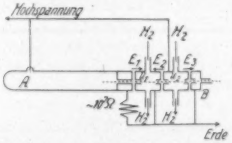


Fig. 1. Prinzip der Multiplikationsschaltung.

sich auf dem Potential der Erde befindet, angenähert ins Gleichgewicht der Umladungen gebracht. Der neutrale Anteil tritt dann in die zweite Umladungskammer U_2 ein, welche von U_1 durch einen Hochvakuumraum getrennt ist und sich auf dem Potential der Anode befindet. Dieser neutrale Anteil strebt wiederum dem Gleichgewicht der Umladungen zu und die nunmehr entstandenen positiven Anteile fallen durch das Feld E_2, welches zwischen der aufgeladenen Kammer U_2 und der geerdeten Kammer B im Hochvakuum sich ausbildet; sie erfahren damit einen Energiezuwachs, welcher der gesamten verfügbaren Potentialdifferenz entspricht.

Um für die technische Ausbildung der Anordnung mit einem Mindestaufwand an apparatellen Mitteln auszukommen, wurde der Bau der Kammern wie folgt durchgeführt (Fig. 2).

Durch die Öffnung H strömt der Wasserstoff aus einer Vorratsflasche in die mittlere Kammer hinein und tritt durch die Kapillaren Kp (Weite 1,5 mm) in die Vorkammern, an welchen über die Saugstutzen S eine Stahldiffusionspumpe P_1 angreift, so daß zwischen der Mittel- und den Endkammern bereits ein Druckgefälle erzeugt wird. Um die Hochvakuumräume, die sich an den Stirnflächen der Umladungskammern befinden, durch eine einzige Pumpe evakuieren zu können, ist durch die vier Wände a, b und c, d der Umladungskammern ein weites Messingrohr getrieben, das die Verbindung zwischen den Hochvakuumräumen herstellt und außerdem über eine Pumpleitung mit einer zweiten Diffusionspumpe nach Gaede, P_2, in Verbindung steht. Die genaue Zentrierung der Kapillaren und ihre leichte Auswechselbarkeit ist dadurch gewährleistet, daß die Kapillaren in zylindrische Röhren eingeschliffen sind, welche die Wände

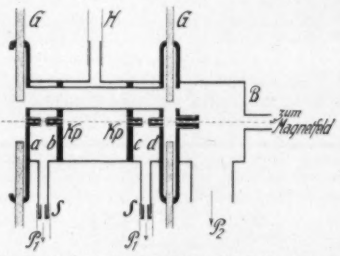


Fig. 2. Querschnitt durch eine Umladungskammer.

a, b und c, d miteinander verbinden. Die Durchmesser dieser Röhren sind gegeneinander gestaffelt, die Rohrwände in der Mitte durchbohrt. Ebenso tragen die Kapillarwände entsprechende Öffnungen, so daß auf diese Weise die Verbindung mit den Vorkammern hergestellt ist.

Die Trennung beider Umladungskammern gegeneinander und gegen den Endkörper B, welche auf hohe Potentialdifferenzen (bis 100 kV) gebracht werden müssen, geschieht durch quadratische Spiegelglasplatten G von 30 cm Kantenlänge und 7 mm Stärke, in deren Mitte eine kreisförmige Öffnung gebohrt ist. Um das Aufkitten der Kammern auf diese Platten zu erleichtern, ist an ihren Enden ein Flansch von 12 cm Durchmesser angebracht, der nur mit einem schmalen plangeschliffenen Rande auf der Platte aufliegt.

Um die Zentrierung der Kathode, der Umladungskammern und des Abschlußkörpers B, dessen konstruktive Einzelheiten aus der Fig. 2 hervorgehen, zu ermöglichen, werden zunächst sämtliche Kapillaren entfernt und die Einzelteile beim Kitten auf einen Justierdorn aufgezogen, der erst nach dem Erkalten entfernt wird. Nun erst werden mit geeigneten Schlüsseln die Kapillaren eingeführt. Die Saugstutzen an

[1]) Chr. Gerthsen, Naturwiss. **20**, 743, 1932.
[2]) Herrn Feinmechanikermeister Speidel vom Physikalischen Institut Tübingen sei an dieser Stelle für seine Bemühungen um die technische Gestaltung der Apparatur herzlich gedankt.

den Vorkammern sind durch eine kammförmig gestaltete Glasapparatur miteinander verbunden, von deren Rückenteil eine weite Pumpleitung zur Gaedepumpe führt.

b) Anordnung zur Erzeugung und zum Nachweis der Röntgenstrahlen:

Nach Verlassen des Abschlußkörpers B treten die Kanalstrahlen in eine Magnetkammer und gelangen nach magnetischer Auflösung und Durchtritt durch eine Blende Bl (Fig. 3) von 2,5 mm Weite in den Untersuchungsraum. Dieser besteht im wesentlichen aus einem Faradaykäfig, der durch Bernstein gegen die übrigen Apparatteile isoliert ist. Der Boden dieses Käfigs, der durch einen Planschliff aufgesetzt ist, trägt in der Mitte eine 4 mm weite Öffnung, auf welche von außen eine etwa 10^{-3} cm starke Aluminiumfolie Al aufgekittet ist. Der Faradaykäfig ist mit einem Fadenelektrometer nach Lutz-Edelmann verbunden, dessen Mengenempfindlichkeit durch Zuschalten von Kapazitäten bis zu einem μF verändert werden kann. Der Spitzenzähler, dessen Stirnfläche mit einer Aluminiumfolie von $5 \cdot 10^{-4}$ cm abgedeckt ist, wird auf die

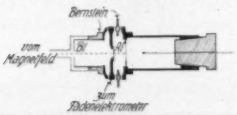


Fig. 3. Apparatteile zur Erzeugung und Messung der Röntgenstrahlen.

Bodenfläche des Faradaykäfigs unter Zwischenlegung eines beiderseitig plangeschliffenen Bernsteinringes aufgesetzt; er wird, da er bis auf einen Restdruck von 10 cm Hg ausgepumpt ist, durch den äußeren Luftdruck in seiner Lage festgehalten. In den von der Stirnfläche des Zählers und der Rückwand des Faradaykäfigs begrenzten Raum können zur Durchführung von Absorptionsanalysen Folien eingeführt werden. Der Spitzenzähler selbst ist mit einem registrierenden Elektrometer und über eine Verstärkeranordnung mit einem mechanischen Zählwerk verbunden. Alle diese Apparatteile befinden sich, um sie störungsfrei gegen etwaige Funkenschläge der Hochspannungsapparatur zu machen, in einem doppelwandigen Schrank aus Eisenblech.

3. Meßergebnisse.

Wenn man in der oben beschriebenen Apparatur die Al-Folie mit Protonen hoher Energie bombardierte, so zeigte sich, daß der Zähler stark erregt wurde. Eine Beobachtung mit dem Szintillationsschirm ergab jedoch keine Szintillationen, so daß die Erregung des Zählers offenbar nicht auf Atomtrümmer (α-Strahlen) zurückgeführt werden konnte. Wurde der Zähler mit Wasserstoff gefüllt, so ging die Zahl der Impulse auf weniger als den zehnten Teil zurück. Beide Beobachtungen sind nur verständlich, wenn als erregende Strahlen nicht α-Strahlen, sondern Wellenstrahlen wirken.

Fig. 4 gibt die Darstellung der Abhängigkeit der gezählten Quanten, bezogen auf gleiche Protonenmengen, von der Energie der stoßenden Teilchen. Der Versuch wurde so durchgeführt, daß bei enterdetem Elektrometer, dem eine Kapazität von 0,5 μF parallelgeschaltet war, dieses auf 2 Volt aufgeladen wurde und am Registrierwerk die Zahl der von dieser Protonenmenge ausgelösten Quanten festgestellt wurde.

Die dargestellte Kurve zeigt den Typus einer Anregungsfunktion, wie sie z. B. in den Messungen von Bothe und Fränz angegeben wird. Die Impulse sind keinesfalls auf primäre Pro-

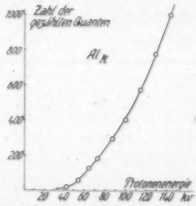


Fig. 4. Anregungsfunktion der Al_K-Strahlung.

tonen zurückzuführen, da die Grenzdicke des Aluminiums für Protonen der hier benutzten Energien um mehr als eine Größenordnung geringer ist als die Dicke der verwendeten Aluminiumfolie. Es liegt also die Vermutung nahe, daß es sich hier um die Anregung der Al_K-Strahlung handelt. Die Möglichkeit, daß Al_L-Strahlung vorliegt, ist bei deren hohem Absorptionskoeffizienten ausgeschlossen.

Um die Natur der Strahlung eindeutig zu klären, wurden nunmehr Absorptionsmessungen mit verschiedenen Absorbern durchgeführt. Zunächst wurde die Absorption im Aluminium untersucht: zwei Absorptionsfolien mit den Dicken $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ cm (Folie 1) und $2 \cdot 10^{-3}$ cm (Folie 2) kamen zur Verwendung.

Wenn man von der Nichtparallelität des durch die Absorptionsfolie hindurchtretenden Strahlenbündels absieht, so berechnet man an Hand des von Jönsson[1]) angegebenen Absorptionskoeffizienten als Schwächungsverhältnis für Folie 1: I_0/I: 2,29, für Folie 2: I_0/I: 6,4. Es

1) Jönsson, Upsala Univ. Årsskrift (Diss.) 1928.

wurden beobachtet bei Folie 1: 2,21, bei Folie 2: 6,1. Der mittlere statistische Fehler liegt bei diesen Messungen durchschnittlich unter 3 Proz. Da aber das Einführen der Absorptionsfolien nur durch Einlassen von Luft in den Zähler möglich war, so ist es nicht ausgeschlossen, daß die Ökonomie des Zählers bei der Neueinstellung des Zählerdruckes und der Zählerspannung sich um einige Prozente bei einzelnen Messungen verschoben haben könnte. (Aus diesem Grunde ist es nicht bedenklich, daß das Schwächungsverhältnis mit Rücksicht auf den Schrägverlauf von Strahlen in der Absorptionsfolie nicht etwas größer wurde.)

Will man eine klare Entscheidung über die Natur der Strahlen herbeiführen, welche frei ist von der vielleicht zufälligen Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Schwächungsverhältnis für die Röntgenstrahlen, so ist es wichtig, die Ordnungszahl des absorbierenden Materials beträchtlich zu ändern. Während nämlich der atomare Absorptionskoeffizient eine starke Abhängigkeit von der Ordnungszahl zeigt, — er ist ihrer 4. Potenz proportional —, ändert sich das atomare Bremsvermögen für α-Strahlen nur mit der Wurzel aus der Ordnungszahl. Als Absorptionsmaterial wurde Kupfer gewählt. Die Dicke der *Cu*-Absorptionsfolien betrug $0{,}38 \cdot 10^{-4}$ cm. In bezug auf die Bremsung von α-Strahlen ist diese *Cu*-Folie einer *Al*-Schicht der doppelten Dicke, also $0{,}76 \cdot 10^{-4}$ cm äquivalent und sollte daher, falls es sich um α-Strahlen handelte, überhaupt nicht in Betracht zu ziehen sein.

Dagegen beträgt der Absorptionskoeffizient der Al_K-Strahlung im *Cu* 30700 gegenüber 930 für *Al*. Mit diesem Wert berechnet man für die Schwächung durch die verwendete *Cu*-Schicht I_0/I: 3,24; die Messung ergab den Wert 3,47.

Durch diese ausgezeichnete Übereinstimmung beobachteter und berechneter Schwächungsverhältnisse bei Verwendung von Absorptionsmaterialien, deren Absorptionskoeffizienten sich um den Faktor 30 unterscheiden, ist der sichere Nachweis für die Anregung der *K*-Strahlung des Aluminiums erbracht.

Es wurde nun das Material des Strahlers verändert und zunächst *Mg* untersucht. Dieses wurde im Hochvakuum auf die Abschlußfolie in einer Dicke aufgedampft, welche ausreichte, die eindringenden Protonen vollständig abzubremsen. Auch jetzt wieder wurde das Auftreten einer Röntgenstrahlung festgestellt und durch Absorptionsmessung ihre Identität mit der Mg_K-Strahlung nachgewiesen. Die Form der Anregungsfunktion zeigt gegenüber derjenigen der Al_K-Strahlung keine wesentliche Abweichung. Da die Ordnungszahlen unmittelbar benachbart sind und außerdem die experimentelle Anordnung keinen unmittelbaren Vergleich von *Al* und *Mg* zuließ, so ist aus der beobachteten Kurve ein sicherer Schluß auf eine etwaige höhere Ausbeute bei dem *Mg* nicht zu ziehen.

Nunmehr wurde als Strahler das Mangan, ein Element höherer Ordnungszahl, verwendet. Auch dieses wurde im Hochvakuum auf die Trägerfolie *Al* aufgedampft. Wurde diese *Mn*-Schicht in einer Dicke (durch Wägung gemessen; 900 mμ) hergestellt, die die Abbremsung der Protonen gewährleistete, so zeigte der Zähler keinen Effekt. Um dieses Resultat zu erhärten, wurde der Zähler mit Argon gefüllt, um seine Empfindlichkeit gegenüber mittelharten Röntgenstrahlen wesentlich zu erhöhen. Auch jetzt wurden im Zähler keine Impulse beobachtet, und zwar bei Protonenenergien bis zu 150 kV aufwärts, so daß also die Anregung der Mn_K-Strahlung auf jeden Fall um zwei Zehnerpotenzen unwahrscheinlicher ist als diejenige der *Al*-Strahlung und mit der verwendeten Apparatur bei der gegebenen Empfindlichkeit nicht nachweisbar ist.

Bei weiterer Steigerung der Ordnungszahl des strahlenden Materials steht in Erwartung, daß die Anregbarkeit der *L*-Strahlung nachweisbar werden muß. Als bequem zu handhabendes Material wurde das Selen gewählt.

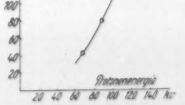


Fig. 5. Anregungsfunktion der Se_L-Strahlung.

Für diesen Versuch wurde auf die bei dem obigen Versuch benutzte *Mn*-Schicht im Hochvakuum eine *Se*-Schicht aufgedampft. Nunmehr zeigte sich bei der Beschießung mit Protonen wieder eine intensive Strahlung (Fig. 5), deren Identität mit der Se_L-Strahlung durch Absorptionsmessungen sichergestellt werden konnte.

4. Diskussion der Ergebnisse.

Es ist von besonderem Interesse, festzustellen, wie die Anregungswahrscheinlichkeiten der Al_K-Strahlung und der Se_L-Strahlung sich zueinander verhalten. Eine Überschlagsrechnung, in welcher aus der Zahl der gezählten Quanten unter Berücksichtigung der Absorptionsverhältnisse im Zähler und den absorbierenden Trägerfolien auf die Zahl der emittierten Quanten zurückgerechnet wurde, ergab, daß das Verhältnis

der Anregungswahrscheinlichkeiten für beide Anregungsvorgänge kleiner als das Verhältnis der Zahlen der L- und K-Elektronen ist. Es steht das in Übereinstimmung mit dem Befund von Bothe und Fränz, welche den Vergleich für die Anregung durch α-Strahlenstoß zwischen Se_K und Mo_L, bzw. zwischen Ca_K und Sb_L ziehen und feststellen, daß in beiden Fällen die entsprechenden Röntgenintensitäten gleich groß sind.

Viel schwieriger als derartige vergleichende Angaben der Strahlungsausbeute sind Angaben über die absolute Ausbeute. Versuche, welche die absolute Ausbeute durch Anwendung von Ionisationskammern zu ermitteln anstreben, können hier wegen mangelnder Intensität keinen Erfolg haben. Es bedarf daher der Anwendung des Elektronenzählrohres, bei dem die Größe des wirksamen Bereiches ermittelt werden kann. Aus Messungen mit dem Spitzenzähler kann nur eine rohe Schätzung abgeleitet werden. Ein Versuch einer solchen Schätzung, der mit Vorbehalt gegeben wird, läßt beim Al eine Ausbeute von einem erzeugten Quant auf 10^5 bis 10^6 auffallende Protonen einer Energie von 140 kV schließen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft haben wir für eine Reihe von Apparaten zu danken, die dem einen von uns zur Durchführung der Versuche zur Verfügung gestellt wurden.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1933.

(Eingegangen 4. Mai 1933.)

Die Struktur des flüssigen Quecksilbers[1]).

Von O. Kratky.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.)

Einleitung.

Nachdem Debye und Scherrer im Jahre 1916 entdeckt hatten, daß man auch von Flüssigkeiten ein Röntgeninterferenzbild erhalten kann, war eine große Zahl von Arbeiten entstanden, die alle das Ziel hatten, die geometrische Anordnung und Kinetik der Moleküle in der Flüssigkeit kennenzulernen. Ein Ziel, das bisher in keinem einzigen Fall wirklich erreicht werden konnte.

Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse noch bei den einatomigen Flüssigkeiten, weil hier die von der Anordnung herrührenden Beugungseffekte frei von Komplikationen des Molekülbaues in Erscheinung treten. Es soll im folgenden versucht werden, einen Beitrag zur Kenntnis des Quecksilbers zu geben, das von den einatomigen Flüssigkeiten röntgenographisch am besten untersucht ist.

Prins[1]), Zernike, Mark[2]) u.a. haben schon vor Jahren die Ansicht ausgesprochen, daß man das flüssige Quecksilber als stark verwackelte dichteste Kugelpackung auffassen kann, und zwar nach Mark als hexagonal dichteste, nach Prins als ein Gemisch von hexagonal und kubisch dichtester Packung. Das stärkste Argument zur Stützung dieser Annahme liefert die folgende einfache Rechnung. Baut man aus Quecksilberatomen eine nicht verwackelte dichteste Kugelpackung mit dem spez. Gew. 13,6, so ergibt sich für den Zentralabstand zweier benachbarter Atome ein Wert von 3,26 Å. Rechnet man aus dem stärksten Interferenzmaximum des Röntgenbildes nach der Keesomschen Beziehung den mittleren Abstand zweier benachbarter Atome, so erhält man für diesen Mittelwert ebenfalls 3,26 Å.

In ganz anderer Weise wurde das Problem von Debye und Menke[3]) gefördert, die aus dem Röntgenbild — ohne Annahme irgendwelcher Modellvorstellungen — eine Statistik der in der Flüssigkeit vorkommenden Atomabstände berechneten. Hierzu ist, außer der monochromatischen Röntgenaufnahme, lediglich die Kenntnis des Atomformfaktors erforderlich. Die der angeführten Arbeit entnommene Kurve in Fig. 3 ergibt sich in folgender Weise. Man greift ein beliebiges Atom als Zentralatom heraus und macht seinen Mittelpunkt zum Koordinatenursprung. Nun fragt man, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß sich an irgendeiner Stelle in der Volumseinheit der Mittelpunkt eines zweiten Atoms befindet. Die Entfernungen R sind als Abszissen aufgetragen, die zugehörigen über die Zeit gemittelten Wahrscheinlichkeitsdichten W als Ordinaten.

Die Bedeutung dieser Kurve sei durch die folgende Bemerkung illustriert. Das Quecksilber ist, makroskopisch betrachtet, sicher isotrop. Im Röntgenbild können daher keinerlei Richtungen

1) Der Inhalt vorliegender Arbeit wurde am 7. 11. 1932 im Kolloquium der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und am 20. 1. 1933 in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin vorgetragen.

1) Prins und Zernike, Zeitschr. f. Phys. **41**; Prins, Zeitschr. f. Phys. **56**, 617, 1929.
2) H. Mark, Zeitschr. f. Phys. **54**, 505, 1929.
3) P. Debye und H. Menke, Phys. Zeitschr. **31**, 797, 1930, sowie die ausführliche Mitteilung H. Menke, Phys. Zeitschr. **33**, 593, 1932.

(bzw. Winkel zwischen Richtungen) in Erscheinung treten. Was im Röntgenbild zum Ausdruck kommt, sind – außer dem Streuvermögen des Einzelatoms – lediglich Größe und Häufigkeit von Atomabständen. Indem nun Debye und Menke eine Statistik dieser Abstände geben, erschöpfen sie grundsätzlich die Aussagemöglichkeiten der strengen Interferenztheorie.

Andererseits muß man sich darüber klar sein, daß die Wahrscheinlichkeitskurve nicht unmittelbar in ein Modell umgedeutet werden kann. Bei einem solchen müßte man die einzelnen Atome lokalisieren. Nun kennt man wohl für jeden Abstand die Wahrscheinlichkeitsdichte, weiß aber vor allem nicht, wie die einzelnen Atome am Zustandekommen dieser Wahrscheinlichkeitsdichte beteiligt sind. Debye und Menke selbst begnügen sich mit einer qualitativen Deutung ihrer Kurve, indem sie darauf hinweisen, daß jedes enggepackte Haufwerk von Kugeln ein analoges Steigen und Sinken der Wahrscheinlichkeitsdichte zeigt: „Es brauchen keinerlei Kräfte wirksam zu sein, um das Charakteristische der Ordnung hervorzurufen. Eine Lagenbevorzugung ist direkt durch die Raumbeanspruchung der Kugeln gegeben." In der Arbeit von Prins (a. a. O.) ist hingegen bereits eine derartige Abstandsstatistik ausgerechnet, und zwar für ein ziemlich eng gepacktes Haufwerk von Kugeln bei gemischter, hexagonaler und kubischdichtester Packung. Die Übereinstimmung mit der Debye-Menkeschen Kurve ist noch ziemlich mangelhaft.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, diese Kurve durch eine Modellvorstellung quantitativ zu deuten, und zwar wurde versucht, ob man – in Fortführung der Prins-Markschen Gedankengänge – durch Verwackelung einer dichtesten Kugelpackung zu dieser Kurve kommt. Wenn darüber hinaus sämtliche parameterfreien Kugelpackungen in den Kreis der Betrachtung gezogen wurden, so geschah es in dem Bestreben, alle Möglichkeiten einer Interpretation zu erfassen.

Die modellmäßigen Voraussetzungen der Interpretation.

Wir haben uns einen in Wärmeschwingung befindlichen Kristall bekanntlich so vorzustellen, daß die Bausteine Schwingungen um die dem streng gittermäßigen Aufbau des Idealkristalls entsprechenden Lagen ausführen. Die Relativverschiebung, welche zwei Bausteine dadurch gegenüber ihrer gegenseitigen Lage im Ruhezustand (absoluter Nullpunkt) erfahren, ist im wesentlichen davon unabhängig, ob die Bausteine einander nahe oder voneinander weit entfernt sind.

Zum Unterschied davon machen wir bei der – hier ausschließlich betrachteten – einatomigen Flüssigkeit folgendes Postulat: Sämtliche möglichen Anordnungen der Atome lassen sich zustande bringen, indem man, von einer gittermäßigen Anordnung ausgehend, jedem Atom relativ zu seinen Nachbarn eine bestimmte Streuung seiner Lage erteilt. Dadurch, daß die Verrückung nicht wie beim Kristall relativ zu einem starren Gesamtgerüst (dem ungestörten Gitter), sondern relativ zu den ebenfalls aus den Ruhelagen gerückten Nachbarn erfolgen soll, nehmen die Relativverschiebungen zweier Atome A und B mit ihrer Entfernung zu; sie ergeben sich als die vektorielle Summe aus den einzelnen Relativverschiebungen, die in der Reihe der Atome zwischen A und B immer je zwei Nachbarn voneinander haben.

Die gegebene Streuung eines herausgegriffenen Gitterpunktes relativ zu seinen Nachbarn ist also ein Ausdruck für die gesamte Bewegungsmöglichkeit des jeweils an dieser Stelle des Gitters sich befindlichen Atoms. Sie sagt unmittelbar weder etwas aus über die Reihenfolge, in der die möglichen Lagen durchlaufen werden, noch über die Häufigkeit des „Platzwechsels", also des Vorganges, daß ein betrachtetes Atom in dem Bereich eines benachbarten Gitterpunktes tritt und ein anderes Atom seine Stelle einnimmt. Die Diffusion ist also der stationären Schwankung des Gitterpunktes überlagert, indem durch sie der Austausch des „Individuum", welches einen bestimmten Gitterpunkt repräsentiert, verursacht wird.

Diese Betrachtungsweise führt in der Aufklärung der Flüssigkeitsstruktur auf zwei hintereinander zu lösende Probleme.

1. Die Frage nach dem „Ausgangsgitter" und der Streuung des Einzelatoms. Sie führt zum Komplex der möglichen Konfigurationen, also dem, was sich durch Superposition einer Reihe von „Momentaufnahmen" ergibt.
2. Die Frage nach der Reihenfolge, in welcher die Konfigurationen durchlaufen werden. Sie führt auf die Bewegung der Atome und zur Diffusion; der „Kinetik" der Flüssigkeit.

Während das erste Problem in der vorliegenden Arbeit behandelt wird, und auf Grundlage der Debye-Menkeschen Statistik mit einfachen geometrischen Hilfsmitteln zwangsläufig zu einer Lösung getrieben werden kann, macht die Bearbeitung des zweiten Problems weitergehende Annahmen notwendig und soll hier nicht diskutiert werden.

Genäherte Diskussion der fünf Kugelpackungen.

Indem wir Einatomigkeit und Isotropie der Atome voraussetzen, beschränken wir uns in den Ausgangsgittern bereits auf die fünf parameterfreien Kugelpackungen[1]). In jeder anderen ins Unendliche fortsetzbaren Anordnungen kann man stets Gruppen von Atomen herausgreifen, die unter sich kleinere Abstände haben als von den übrigen Atomen, was mit der Forderung der Einatomigkeit und Isotropie nicht in Einklang zu bringen ist.

Unser Weg ist nun vorgezeichnet: Wir haben die fünf Anordnungen zu konstruieren und sie dann entsprechend unserem Postulat zu verwackeln.

Es ist also für die fünf Kugelpackungen die der Debyeschen Wahrscheinlichkeitskurve entsprechende Abstandsstatistik zu ermitteln. Wir gehen auch von einem Zentralatom aus und fassen die anderen Atome nach ihrem Zusammenvorkommen auf dazu konzentrischen Kugelschalen zusammen. Die Radien dieser Kugelschalen werden als Abszissen aufgetragen, die Maßzahl L für die Flächendichte auf der betreffenden Kugelschale als Ordinate. Sie ergibt sich als

$$L = \frac{Z}{4R^2\pi}.$$

Z bedeutet die Anzahl der Atome auf der betreffenden Kugelschale, R den Radius. Fig. 1

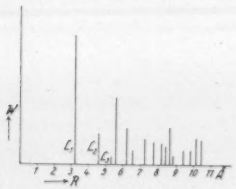


Fig. 1. Wahrscheinlichkeitsdichte bei idealer hexagonaldichtester Kugelpackung.

gibt dieses Schema für die hexagonal dichteste Packung. Sehr nahe beieinander liegende Striche wurden durch Addition zu einem Strich zusammengefaßt unter Vernachlässigung der Abszissendifferenzen. Die „Gitterkonstante", d. i. der Abstand zweier benachbarter Atome, ergibt sich in bekannter Weise aus dem spezifischen Gewicht. Sie ist der Reihe nach 3,26, 3,16, 2,90, 2,51 Å entsprechend den Koordinationszahlen 12, 8, 6, 4.

1) Es sind dies bekanntlich die tetraedrische, kubisch nicht zentrierte, kubisch raumzentrierte, kubischdichteste und hexagonaldichteste. Jedes Atom wird gleichmäßig von 4, 6, 8, 12, 12 Nachbarn umgeben.

Die Durchführung der Verwackelung setzt die Kenntnis der Streukurve voraus. Um zunächst aber einen ungefähren Überblick zu bekommen, wurde für die Streukurve der Kugeln in der ersten Schale (also die an das Zentralatom unmittelbar angrenzenden 4, 6, 8 bzw. 12 Atome) angenommen, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte von einer wahrscheinlichsten Mittellage nach beiden Seiten linear abfällt. Nun entsteht die Frage, welche Streukurve wir für die weiteren Schalen anzunehmen haben. Dazu hilft die folgende Überlegung. In Fig. 2 stellt die Kugel Z das Zentralatom dar, 1 ein benachbartes Atom, 2 das nächste Atom. 1 sei nun relativ zu Z aus seiner Ruhelage gerückt, was wir durch den Vektor $\mathfrak{v}_1$ andeuten. Denken wir uns 2 relativ zu 1 unverrückt; dann muß es diese Bewegung mitmachen, also relativ zu Z eine Verschiebung erfahren, welche durch den kongruenten Vektor $\mathfrak{v}_1'$ gegeben ist. Wird jetzt 2 relativ zu 1, entsprechend dem Vektor $\mathfrak{v}_2$, verschoben, so erkennen wir sofort, daß die Verschiebung von 2 relativ zu Z die resultierende $\mathfrak{v}_3$ aus den beiden Einzelverschiebungen $\mathfrak{v}_1$ und $\mathfrak{v}_2$ ist. Auf diese Zusammensetzung von rein statistischen Einzelverschiebungen können wir die Einsteinsche Diffusionsgleichung anwenden, welche besagt, daß die Gesamtverschiebung proportional der Wurzel aus der Anzahl der Einzelverschiebungen ist. Im Sinne der Überlegung ist diese Anzahl aber proportional

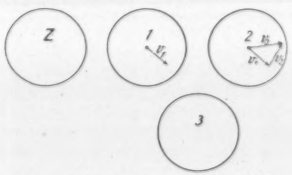


Fig. 2. Vektorielle Addition der „Verwackelung".

der Entfernung vom Zentrum, die mittlere Verwackelung also proportional der Wurzel aus dieser Entfernung[1]).

Die Überlegung gilt in dieser Form nur für Atome, deren Zentralabstand ein Vielfaches der Gitterkonstanten ist, also z. B. für 2 (Fig. 2). Tatsächlich dürfen wir die Regel auch für die übrigen Atome, z. B. für das Atom 3, anwenden. Eine eingehende Begründung braucht hier wohl nicht gegeben zu werden, es genügt der Hinweis, daß

1) Diese Überlegung bzw. ihre weiter unten folgende Verfeinerung stellt im wesentlichen den Fortschritt gegenüber der Untersuchung von Prins (a. a. O.) dar.

die Anwendung der Regel die plausibelste Interpolation für die Verrückung dieser Atome darstellt.

Wir kennen nun die mittlere Streuung auch der entfernteren Atome, aber nicht die Form der Streukurve. Für die erste Abschätzung wollen wir auch für diese durchweg linearen Abfall von der Mittellage annehmen. Jedes der Stücke L von Fig. 1 ist demnach durch ein Dreieck zu ersetzen, dessen Fläche durch die Maßzahl der Länge der betreffenden Strecke gegeben ist und dessen Breite – im Sinne der obigen Regel – proportional der Wurzel aus der Entfernung vom Ursprung ist. Alle diese Dreiecke sind dann zu superponieren, indem man für jeden Abszissenpunkt alle Ordinaten addiert.

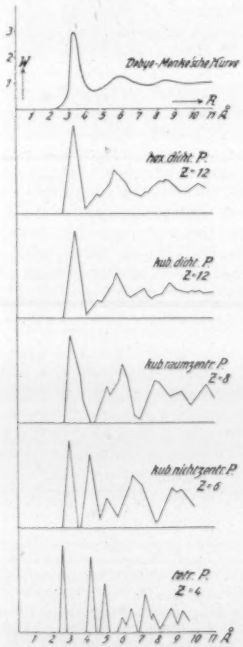


Fig. 3. Genährte Wahrscheinlichkeitsdichte bei den fünf Kugelpackungen und Kurve für Quecksilber nach Debye und Menke. (Z bedeutet hier die Anzahl der Nachbarn, von welchen jede Kugel gleichmäßig und in erster Schale umgeben wird.)

Fig. 3 zeigt, daß man auch schon bei dieser recht groben Annäherung im Falle der hexagonalen dichtesten Packung eine Kurve erhält, die von der experimentellen Wahrscheinlichkeitskurve nicht so sehr verschieden ist. Einigermaßen gilt das auch bei der kubischdichtesten Packung, während die restlichen Packungsarten völlig ausscheiden. Die Verfeinerung des Bildes wollen wir daher nur auf die beiden dichtesten Packungen beschränken.

Verfeinerung der Rechnung für hexagonal- und kubischdichteste Packung.

Der erste Berg.

Durch die Gleichung

$$G = 4R^2\pi \cdot W$$

ist eine Größe G definiert, welche wir sinngemäß als die „Gesamtwahrscheinlichkeit" für das Vorkommen eines Kugelmittelpunktes im Abstand R bezeichnen.

Wie man leicht einsieht, ist der Beitrag, welche eine im Abstand R befindliche Kugel zu W leistet, eine Funktion von R $\left(\text{nämlich proportional zu } \frac{1}{4R^2\pi}\right)$, während der Beitrag zu G unabhängig von der Entfernung ist.

Das Eingehen auf die Bewegung des Einzelatoms macht es zweckmäßig, zur Darstellung der Abstandstatistik G als Variable zu wählen. Die Umrechnung erfolgt einfach, indem man die Debye-Menkesche Kurve punktweise mit $4R^2\pi$ durchmultipliziert.

Nun soll so genau als möglich die Form der Streukurve für die erste Schale „der erste Berg" bestimmt werden. Sie läßt sich weitgehend aus der auf G umgerechneten experimentellen Kurve – Fig. 4 – entnehmen, denn der erste Berg

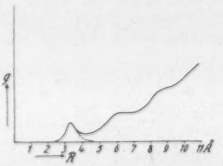


Fig. 4. „Gesamtwahrscheinlichkeit" bei Quecksilber, berechnet aus der Debye-Menkeschen Kurve.

tritt in der Umgebung des ersten starken Maximums noch ziemlich frei von Superpositionen in Erscheinung. Erst in der Umgebung des folgenden Minimums beginnt die Überlagerung mit dem nächsten Berg. Wir haben also die Abgrenzung vorzunehmen. Die dabei herrschende Willkür wird dadurch weitgehend eingeschränkt, daß wir die Fläche des ersten Berges berechnen können. Sie ergibt sich wie folgt.

Die Anzahl Z der Atome, welche sich in einer Kugel vom Radius R Å befindet, beträgt

$$Z = \frac{4\,R^3\pi \cdot s \cdot N}{3\,A \cdot 10^{24}}.$$

wobei s das spezifische Gewicht, N die Loschmidtsche Zahl und A das Atomgewicht bedeutet.

Die Fläche F, welche der entsprechende Teil der G-Kurve zwischen 0 und R hat, erhalten wir aus

$$F = \int_0^R G \cdot dR = \int_0^R 4\,R^2\pi \cdot W \cdot dR.$$

Wie die Debye-Menkesche Kurve unmittelbar zeigt, strebt die Wahrscheinlichkeitsdichte sehr rasch einem konstanten Wert W_∞ zu, daher gilt, wenn wir die Integration bis zu einem großen R erstrecken

$$F = \frac{4\,R^3\pi}{3} \cdot W_\infty.$$

Nach Substitution von R mittels des obigen Ausdruckes für Z ergibt sich

$$F = \frac{A \cdot Z \cdot 10^{24}}{s \cdot N} \cdot W_\infty.$$

Wie man leicht einsieht, gibt diese Formel für $Z = 12$ auch die Fläche des ersten Berges. Wird nun das konstante W_∞ willkürlich gleich 1 gesetzt und auf der Abszissenachse 1 Å als Einheit gewählt, so ist die gesuchte Fläche

$$F_1 = \frac{A \cdot 12 \cdot 10^{24}}{s \cdot N}.$$

Es hat sich gezeigt, daß das Gesamtergebnis gegen die noch verbleibende Willkür bei der Abgrenzung weitgehend unempfindlich ist. Sie wurde entsprechend der gestrichelten Linie in Fig. 4 vorgenommen. Um in Übereinstimmung mit dem spezifischen Gewicht zu bleiben, ist es allerdings notwendig, den Abszissenmaßstab mit dem Faktor 0,95 zu multiplizieren. Für den ersten Berg (Maximum bei 3,26 Å) resultiert daraus eine Verschiebung in Richtung der negativen R-Achse um etwa 0,17 Å. Auf diesen Punkt ist noch zurückzukommen.

Eine theoretische Berechnung dieser Kurve soll zunächst nicht versucht werden. Es sei nur angedeutet, daß man ebenfalls bereits eine Kurve von ähnlicher Gestalt erhält, wenn man sich in einer starren Kugelpackung mit einem gewissen Zwischenraum der Kugeloberflächen ein Atom der ersten Schale (z. B. das Atom 1 in Fig. 2) beweglich denkt und es an jeder Stelle des von den zwölf Nachbarn gebildeten „Käfigs" gleich häufig anzutreffen ist. Tatsächlich bewegen sich diese zwölf Nachbarn (jedes ist ja selbst wieder Zentrum eines Käfigs) und verändern dadurch die Bewegung des eingesperrten Atoms. Die Weiterführung einer derartigen Vorstellung könnte – aus der Diskussion der dennoch verbleibenden Diskrepanz gegenüber dem Experiment – lehren, inwieweit man von der Annahme, daß sich die „eingesperrte" Kugel an jeder Stelle des Käfigs gleich häufig befindet abgehen muß und die Bevorzugung gewisser Lagen einzuführen hat.

Die weiteren Berge.

Zur Berechnung der weiteren Berge brauchen wir nur die Überlegungen auf S. 484 zu verallgemeinern. Man sieht leicht ein, daß zur Gewinnung des Berges, welcher der Kugelschale mit dem doppelten Radius entspricht, folgendes Vorgehen gerechtfertigt ist. Zunächst wird die flächenhalbierende Ordinate des ersten Berges bestimmt, dann wird der Berg „mit sich selbst verwackelt", indem jedes Flächenelement $G \cdot dR$ durch eine flächengleiche Kurve von der Form des ersten Berges (nur in der G-Richtung komprimiert) ersetzt wird, dessen Mittellinie mit der Abszisse des Flächenelementes zusammenfällt. Alle diese Kurven werden dann superponiert und sämtliche Ordinaten noch mit einem Faktor multipliziert, welcher der Anzahl Z der Kugeln entspricht, die sich auf der betreffenden Schale befinden.

Ganz analog erhält man den Berg vom dreifachen Zentralabstand, indem man auf den soeben erhaltenen abermals die durch den ersten Berg gegebene Streuung anwendet.

Das früher begründete Würzelgesetz würde für die mittlere Streuung nur dann zutreffen, wenn der erste Berg die Form der Gaußschen Fehlerkurve hätte. Das kann aber schon wegen seiner Unsymmetrie nicht der Fall sein. Wie aber

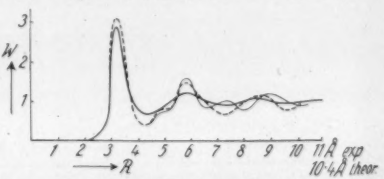


Fig. 5. Vergleich der Debye-Menkeschen Kurve (stark und voll ausgezogen) mit der theoretisch berechneten bei hexagonaldichtester Packung (gestrichelt) und kubischdichtester Packung (dünn ausgezogen).

die bis zum dritten Berg graphisch durchgeführte Verwackelung gezeigt hat, stellt die Würzelbeziehung immerhin eine gute erste Näherung für den Abstand jener Ordinaten dar, welche die beiden Hälften der Kurve rechts und links von der Mittellinie wieder halbieren. Sie wurde daher zur Berechnung der weiteren Berge sowie

zur Interpolation für jene Kugelschalen verwendet, deren Radien nicht ein ganz Vielfaches des kleinsten Abstandes sind. Schließlich werden alle Kurven wieder superponiert und, um auf die Wahrscheinlichkeitsdichte zu kommen, punktweise durch $4R^2\pi$ durchdividiert. Das Ergebnis ist in Fig. 5 dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

Während die hexagonaldichteste Packung auch dieser strengeren Prüfung ziemlich gut standhält, bestehen bei der kubischdichtesten doch beträchtliche Diskrepanzen. Es hat sich also die von Debye, Mark u. a. vertretene Auffassung bestätigt, wonach die hexagonaldichteste Packung mit den Experimenten am besten in Einklang zu bringen ist. Im folgenden soll diskutiert werden, in welcher Weise die dennoch bestehenden Unterschiede zu deuten sind.

Zunächst fällt auf, daß die theoretische Kurve höhere Berge und tiefere Täler hat als die experimentelle. Eine naheliegende Erklärung kann man in dem Umstand erblicken, daß Debye und Menke nicht mit rein monochromatischer, sondern nur mit gefilterter Strahlung gearbeitet haben. In einer im Debyeschen Institut kürzlich durchgeführten Arbeit[1]) wurden ähnliche Diskrepanzen im Interferenzbild eines Dampfes als Bremsstrahleffekt aufgeklärt. Jedenfalls besteht vorläufig kein Grund, einen tieferen Grund für diese Unstimmigkeit zu suchen. Weniger leicht zu deuten ist der Umstand, daß die theoretische Kurve auf einen anderen Abszissenmaßstab bezogen ist als die experimentelle. Man könnte immerhin vermuten, daß eine gegen das Zentrum des Interferenzbildes an Intensität zunehmende Bremsstrahlung eine scheinbare Verschiebung der Interferenzmaxima und damit auch eine Veränderung der Abszissenwerte in der Wahrscheinlichkeitskurve verursacht. Der Effekt liegt zwar in der gewünschten Richtung, aber es bleibt sehr zweifelhaft, ob sich eine relativ so große Verschiebung damit deuten läßt. Dennoch wäre es verfrüht, hieraus weitere Schlüsse zu ziehen. Man wird besser die Wiederholung der Experimente mit streng monochromatischer Strahlung abwarten, wodurch die Diskrepanz entweder beseitigt oder erst zweifelsfrei sichergestellt würde.

Wie aus der Arbeit von Debye und Menke hervorgeht, sind die W-Werte bei kleinem R besonders unsicher. Es wäre sehr wohl denkbar, daß der nach oben konkave Anstieg des ersten Berges nicht reell ist. Ein steiler Anstieg würde aber — da die Fläche des ersten Berges erhalten bleiben muß — eine Veränderung der gestrichelten Begrenzungslinie in Fig. 4 nach sich ziehen. Die Weiterführung der Rechnung ergibt dann im ganzen eine wesentlich bessere Übereinstimmung der Kurvenformen als das Fig. 5 zeigt, aber die Diskrepanz in den Abszissenmaßstäben wird noch größer.

Daß der erste Berg in der W-Kurve nicht mit dem Experiment übereinstimmt, obwohl er aus der experimentellen G-Kurve entnommen wurde, liegt daran, daß zwischendurch, wie angegeben, der Abszissenmaßstab geändert wurde. Man kann diese Diskrepanz durch Rückkorrigieren vermeiden, erzielt dadurch zugleich eine bessere Übereinstimmung des ganzen Kurvenverlaufs, aber wieder eine größere Unstimmigkeit im Abszissenmaßstab. Man hat also die Möglichkeit, verschiedene theoretische Kurven zu konstruieren, welche in dem einen oder anderen Punkt besser mit dem Experiment übereinstimmen. Im übrigen gilt für die Unstimmigkeiten in jedem der Fälle das oben Gesagte, so daß eine weitere Diskussion verfrüht wäre.

Die Frage, ob die eingangs postulierte Grundvorstellung von der „durchgehenden Verwackelung relativ zu den Nachbarn" mit der Debye-Menkeschen Statistik zu vereinigen ist, kann zusammenfassend wie folgt beantwortet werden: Bei Annahme eines Grundgitters von hexagonaldichtester Packung läßt sich ziemlich gute Übereinstimmung zwischen der Debye-Menkeschen Kurve und der Rechnung erzielen. Die dennoch bestehenden Diskrepanzen lenken das experimentelle Augenmerk auf ganz bestimmte Punkte, und es ist zu hoffen, daß nach schließlich erzielter voller Übereinstimmung auch die Untersuchung der Kinetik erfolgreich in Angriff genommen werden kann.

(Eingegangen 4. Mai 1933.)

[1]) W. van d. Grinten, Phys. Zeitschr. 33, 769, 1932.

Die thermische Ausdehnung nach der Gittertheorie.

Von Ach. Papapetru.

Die Beziehung zwischen thermischer Ausdehnung und thermischer Energie ist schon lange durch thermodynamische Betrachtungen aufgestellt worden. Folgende Betrachtungen, auf Kristalle des $NaCl$-Typus und kleine absolute Temperaturen beschränkt, bilden eine rein mechanische Ableitung dieser Beziehung, welche den Vorzug größerer Anschaulichkeit bietet. Sie sind auf der Annahme begründet, daß die Potentiale eines Gitterpunktpaares von der Form

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{++} &= \frac{e^2}{\varrho} + \frac{k_1 e^2}{\varrho^n}, \\ \varphi_{+-} &= -\frac{e^2}{\varrho} - \frac{k e^2}{\varrho^n}, \\ \varphi_{--} &= \frac{e^2}{\varrho} + \frac{k_2 e^2}{\varrho^n} \end{aligned}\right| \qquad (1)$$

sind, wobei e die Elementarladung, ϱ den Abstand der Gitterpunkte und k_1, k, k_2 und n vier Konstanten bedeuten.

Seien

$$\begin{aligned} X_1' &= s' \cdot \sin(\omega' t + q_1'), \\ X_2' &= s' \cdot \sin(\omega' t + q_2'), \\ X_3' &= s' \cdot \sin(\omega' t + q_3'), \\ X_1'' &= x_1 + s'' \cdot \sin(\omega'' t + q_1''), \\ X_2'' &= x_2 + s'' \cdot \sin(\omega'' t + q_2''), \\ X_3'' &= x_3 + s'' \cdot \sin(\omega'' t + q_3'') \end{aligned}$$

die Koordinaten der beiden Gitterpunkte zur Zeit t.

Es wird jetzt:

$$\varrho = \Big[\sum_{i=1}^{3} (X_i'' - X_i')^2\Big]^{1/2}.$$

Bedeutet ferner

$$r = \Big[\sum_i x_i^2\Big]^{1/2}$$

die Entfernung der mittleren Gitterpunktlagen, dann ist es möglich die Größe $\frac{1}{\varrho^l}$ nach Potenzen von $\frac{s'}{r}$ und $\frac{s''}{r}$, welche offenbar gegenüber Eins klein sind, zu entwickeln. Man findet bis auf Glieder zweiten Grades, nach einfachen Rechnungen:

$$\frac{1}{\varrho^l} = \frac{1}{r^l}\left[1 - l\sum_i \frac{x_i}{r} A_i - \frac{l}{2}\sum_i A_i^2 + \frac{l(l+2)}{2}\left(\sum_i \frac{x_i}{r} A_i\right)^2\right],$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\frac{s''}{r} \cdot \sin(\omega'' t + q_i'') - \frac{s'}{r} \cdot \sin(\omega' t + q_i') = A_i.$$

Es ergibt sich jetzt leicht für den zeitlichen Mittelwert dieser Größe über ein gegenüber den Schwingungsperioden großes Zeitintervall:

$$\left|\frac{1}{\varrho^l}\right|_m = \frac{1}{r^l}\left|1 + \frac{l(l-1)}{4} \cdot \frac{s'^2 + s''^2}{r^2} + \frac{l(l+2)}{2}(B_{1,2} + B_{2,3} + B_{3,1})\right| \tag{2}$$

mit den Abkürzungen:

$$\frac{x_i x_k}{r^2}\left[\frac{s'^2}{r^2} \cdot \cos(q_i' - q_k') + \frac{s''^2}{r^2} \cdot \cos(q_i'' - q_k'')\right] = B_{i,k}. \tag{2a}$$

Wir bilden noch den Mittelwert der rechten Seite der Gleichung (2) über das Variationsintervall 0 bis 2π der Phasenwinkel q_i' und q_i'', um sie von diesen zu befreien. Wir werden so zu der Formel geführt:

$$\left|\frac{1}{\varrho^l}\right|_m = \frac{1}{r^l}\left|1 + \frac{l(l-1)}{4} \cdot \frac{s'^2 + s''^2}{r^2}\right|. \tag{3}$$

Die Potentiale (1) müssen jetzt durch ihre zeitlichen Mittelwerte gemäß Gleichung (3) ersetzt werden:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{++} &= \frac{e^2}{r} + \frac{k_1 e^2}{r^n} + \frac{n(n-1)}{2} \cdot \frac{k_1 e^2 s_1^2}{r^{n+2}} \\ \varphi_{+-} &= -\frac{e^2}{r} - \frac{k e^2}{r^n} - \frac{n(n-1)}{4} \cdot \frac{k e^2 (s_1^2 + s_2^2)}{r^{n+2}} \\ \varphi_{--} &= \frac{e^2}{r} + \frac{k_2 e^2}{r^n} + \frac{n(n-1)}{2} \cdot \frac{k_2 e^2 s_2^2}{r^{n+2}}, \end{aligned}\right| \tag{4}$$

wenn s_1 die Schwingungsamplitude der positiven, s_2 die der negativen Ionen nach jeder Achsenrichtung darstellt. Es kann noch bemerkt werden, daß diese Gleichungen nicht mehr die potentielle Energie des Gitterpunktpaares, sondern nur eine Kräftefunktion für den zeitlichen Mittelwert der zwischen ihnen wirkenden Kraft darstellen, wie es sich leicht beweisen läßt.

Man findet weiter für das Potential sämtlicher Gitterpunkte auf einen von ihnen:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_+ &= (\Sigma_1' - \Sigma_1'')\frac{e^2}{\delta} + (k_1 \Sigma_n' - k \Sigma_n'')\frac{e^2}{\delta^n} + \frac{n(n-1)}{4}\left[2 k_1 s_1^2 \Sigma_{n+2}' - k(s_1^2 + s_2^2)\Sigma_{n+2}''\right]\frac{e^2}{\delta^{n+2}} \\ \varphi_- &= (\Sigma_1' - \Sigma_1'')\frac{e^2}{\delta} + (k_2 \Sigma_n' - k \Sigma_n'')\frac{e^2}{\delta^n} + \frac{n(n-1)}{4}\left[2 k_2 s_2^2 \Sigma_{n+2}' - k(s_1^2 + s_2^2)\Sigma_{n+2}''\right]\frac{e^2}{\delta^{n+2}}, \end{aligned}\right| \tag{5}$$

wobei δ den kleinsten Abstand zweier gleichnamiger Ionen auf derselben Würfelkante und

$$\left.\begin{aligned}\Sigma_l' &= \sum_{\alpha,\beta,\gamma=-\infty}^{\infty}{}' (\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)^{-\frac{l}{2}}, \ (\alpha+\beta+\gamma \text{ gerade})\\ \Sigma_l'' &= \sum_{\alpha,\beta,\gamma=-\infty}^{\infty}{}' (\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)^{-\frac{l}{2}}, \ (\alpha+\beta+\gamma \text{ ungerade})\end{aligned}\right| \quad (5a)$$

bedeutet. Es wird schließlich das Gesamtpotential sämtlicher Gitterpunkte auf die acht Gitterpunkte eines Elementarwürfels:

$$\Phi = 4\varphi_+ + 4\varphi_- = \frac{c_1}{\delta} + \frac{c_2}{\delta^n} + \frac{c_3}{\delta^{n+2}} \quad (6)$$

mit den Abkürzungen:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= 8\,(\Sigma_1' - \Sigma_1'')\,e^2,\\ c_2 &= 4\left[(k_1+k_2)\,\Sigma_n' - 2k\,\Sigma_n''\right]e^2,\\ c_3 &= 2n(n-1)\left[(k_1 s_1^2 + k_2 s_2^2)\,\Sigma_{n+2}' \right.\\ &\qquad \left. - k\,(s_1^2+s_2^2)\,\Sigma_{n+2}''\right]e^2. \end{aligned}\right| \quad (6a)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen sind nach Born[1]) in der Gleichung enthalten:

$$\frac{d\Phi}{d\delta} = -\frac{c_1}{\delta^2} - \frac{n c_2}{\delta^{n+1}} - \frac{(n+2)c_3}{\delta^{n+3}} = 0. \quad (7)$$

Für den absoluten Nullpunkt $T = 0$ verschwinden beide Amplituden s_1 und s_2 und diese Gleichung vereinfacht sich nach der dritten der Gleichungen (6a) zu:

$$-\frac{c_1}{\delta_1^2} - \frac{n c_2}{\delta_1^{n+1}} = 0, \quad (8)$$

wenn δ_1 den entsprechenden Wert von δ bedeutet. Setzt man ferner

$$\delta = \delta_1(1+\varepsilon), \quad (9)$$

so findet aus (7), (8) und (9), wenn man die höheren Potenzen von ε vernachlässigt:

$$\varepsilon = -\frac{n+2}{n-1}\cdot\frac{c_3}{c_1\delta^{n+1}}. \quad (10)$$

Um jetzt in der letzten Gleichung die Größe c_3 zu bestimmen, bemerken wir, daß, wie aus Gleichung (3) ersichtlich, der letzte Term der rechten Seite von Gleichung (6) genau das Doppelte des zeitlichen Mittelwertes der potentiellen Energie der Schwingungsbewegung der acht Gitterpunkte des Elementarwürfels, also von vier Ionenpaaren, darstellt. Es ist aber bekanntlich auch die Gesamtenergie eines harmonischen Oszillators gleich dem Doppelten des zeitlichen Mittelwertes seiner potentiellen Energie. Es ergibt sich so, wenn E_1 und E_2 die Gesamtenergie der Schwingungsbewegung des positiven und negativen Ions bedeutet[1]):

$$\frac{c_3}{\delta^{n+2}} = 4E_1 + 4E_2 = 4E, \quad (11)$$

wobei E die Gesamtenergie der Schwingungsbewegung eines Ionenpaares darstellt.

Gleichung (10) nimmt nach Gleichung (6a) und (11) die Gestalt an:

$$\varepsilon = -\frac{n+2}{2(n-1)(\Sigma_1' - \Sigma_1'')}\cdot\frac{\delta}{e^2}\cdot E \quad (12)$$

oder, nach Einführung der thermischen Energie U:

$$U = \int_0^T C_v\,dT = \frac{N\cdot E}{I}, \quad (13)$$

wobei C_v die spezifische Molwärme, N die Loschmidtsche Zahl, und I das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet:

$$\varepsilon = -\frac{(n+2)I}{2(n-1)(\Sigma_1' - \Sigma_1'')N\cdot e^2}\cdot\delta\cdot U. \quad (14)$$

Es ist aber nach Madelung[2]):

$$\Sigma_1' - \Sigma_1'' \approx -3{,}49.$$

Setzt man noch die bekannten Werte

$$I \approx 4{,}19\cdot 10^7\,\frac{\text{erg}}{\text{cal}}, \quad N \approx 6{,}06\cdot 10^{23}\,\text{cm}^{-3},$$
$$e \approx 4{,}77\cdot 10^{-10}\,\text{e.s.E.}$$

in die Gleichung (14) ein, so ergibt sich schließlich:

$$\varepsilon \approx 43{,}5\cdot\frac{n+2}{n-1}\cdot\delta\cdot U. \quad (15)$$

1) Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 224, 1918. Es ist dort gezeigt, daß diese Bedingung das Gleichgewicht sämtlicher auf jeden Gitterpunkt wirkenden Kräfte ausdrückt, so daß Gleichung (7) das Gleichgewicht sämtlicher mittleren Kräfte, was offenbar in unserem Fall zu fordern ist, bedeutet.

1) Es ist leicht, Gleichung (11) auch unmittelbar zu finden, wenn man nach der Gleichung (1) die Änderung der potentiellen Energie eines positiven oder negativen Ions berechnet, welche der kleinen Verrückung s_1 oder s_2 aus seiner Ruhelage entspricht, und diese gleich $\frac{E_1}{3}$ oder $\frac{E_2}{3}$ setzt. Man findet:

$$E_1 = \frac{n(n-1)}{2}\left[k_1 s_1^2\Sigma_{n+2}' - k\,s_1^2\Sigma_{n+2}''\right]\cdot\frac{e^2}{\delta^{n+2}},$$

$$E_2 = \frac{n(n-1)}{2}\left[k_2 s_2^2\Sigma_{n+2}' - k\,s_2^2\Sigma_{n+2}''\right]\cdot\frac{e^2}{\delta^{n+2}},$$

was nach Gleichung (6a) zur Gleichung (11) führt.

2) Physik. Zeitschr. **19**, 524, 1918.

Bestimmt man den Wert von n nach der Born-Landéschen Formel[1]):

$$n = 1 + \frac{9\delta^4}{13{,}94 \cdot e^2 \cdot \varkappa},$$

wobei $\varkappa$ die Kristallkompressibilität bedeutet, dann läßt sich nach ungefähren Rechnungen folgende Tabelle I bilden[2]), wenn mit λ das Verhältnis $\varepsilon : \left[\frac{n+2}{n-1} \cdot \delta \cdot U\right]$ bezeichnet wird:

Tabelle I.

	n	λ
LiCl, LiBr, LiJ	6,5	54
NaCl	8,0	40
KCl	9,0	34

Das Verhältnis λ zeigt eine systematische Änderung, während Gleichung (15) einen konstanten Wert verlangt. Das ist auf die Unzulässigkeit der Ansätze (1) zurückzuführen, welche offenbar durch Einführung zweier verschiedener Exponenten n_1 und n_2 für jede Ionenart ergänzt werden müssen. Andererseits muß man bedenken, daß auch die Auffassung der Gitterpunkte als unabhängiger Oszillatoren nur als erste Näherung angesehen werden kann, was durch den Verlauf der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen nachgewiesen ist.

Auch für kubisch-flächenzentriert kristallisierte Metalle kann man Gleichung (15) benutzen, unter der Annahme, daß es sich um Ionengitter handelt, wobei die Lage der negativen Ionen durch einfache Elektronen besetzt wird. Hier bedeutet U die thermische Energie für ein g-Atom. Bestimmt man wieder den n-Wert nach der obenerwähnten Born-Landéschen Formel, so ergibt sich nach ungefähren Rechnungen folgende Tabelle II:

Tabelle II.

	n	λ
Cu	7,5	54
Ag	8,5	55
Au	14,0	47
Al	6,5	68
Pb	8,0	55

Auch hier bleibt Gleichung (15) angenähert gültig.

1) Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

2) Die ε-, U-, δ- und $\varkappa$-Werte sind aus Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, I und II Erg.-Bd. entnommen.

(Eingegangen 22. April 1933.)

Über den Einfluß der optischen Konstanten auf die Miesche Absorptionskurve kolloidalverfärbter Systeme.

I. Das System Silber-in-Wasser.

Von Adolf Krebs.

Die Miesche Theorie über die Farbe kolloidaler Lösungen ist kürzlich von Savostianowa[1]) für das System Natrium-in-Steinsalz durchgerechnet und an verfärbtem Steinsalz experimentell geprüft worden. Sie erfährt neue Anregungen durch die Untersuchungen über die optischen Konstanten dünner Metallschichten. Nach diesen Untersuchungen zeigen die optischen Konstanten einen gesetzmäßigen Gang mit der Schichtdicke und zwar sind Abweichungen von den Konstanten des massiven Materials bei Schichtdicken unterhalb 20 mμ besonders groß. So findet Murmann[2]) für eine Silberschicht von $d = 10$ mμ Dicke bei der Wellenlänge $\lambda = 500\,\mu\mu$ die Werte: Absorptionskoeffizient $k = 3{,}3$; Brechungsindex $n = 1{,}6$; nach Jaffé[3]) gilt für Silber bei $\lambda = 546\,\mu\mu$ und $d = 1{,}2$ mμ $k = 1{,}40$ und $n = 4{,}22$, während nach den Messungen von Hagen und Rubens[4]) für massives Silber bei derselben Wellenlänge die Werte $k = 3{,}21$ und $n = 0{,}254$ sind.

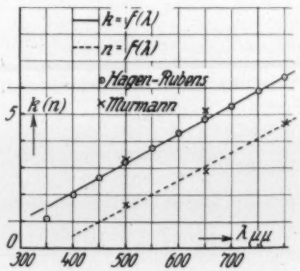


Fig. 1.

Nimmt man an, daß auch für die Teilchen kolloidaler Lösungen, deren Durchmesser 2ϱ kleiner als 20 mμ ist, dieselben optischen Konstanten anzusetzen sind, so erfahren die Rechnungen nach den Mieschen Formeln für unendlich kleine Teilchen einige Änderungen. Für die Absorption K des Systems Silber-in-Wasser sind im folgenden einige Angaben gemacht.

1) M. Savostianowa, Zeitschr. f. Phys. **64**, 262, 1930.

2) H. Murmann, Zeitschr. f. Phys. **80**, 161, 1933.

3) G. Jaffé, Handbuch der Physik, Bd. 19, S. 210.

4) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 1, 432, 1902.

Die Messungen von Murmann erstrecken sich bis zu einer Schichtdicke von 10 mμ, die zur Untersuchung benutzten Wellenlängen sind 0,5 μ; 0,65 μ und 0,8 μ. Um dennoch für einige weitere Wellenlängen die Berechnungen durchführen zu können, ist man zunächst auf graphische Inter- bzw. Extrapolation angewiesen. In Fig. 1 sind die Murmannschen Werte für Schichten von 10 mμ Dicke und zum Vergleich die k-Werte von Hagen und Rubens eingetragen. Mit Hilfe der so gefundenen Daten läßt sich der komplexe Brechungsindex des Silbers, bezogen auf Wasser,

Tabelle I.

$\lambda_{(\text{Luft})}$	$\lambda'_{(H_2O)}$	$(m')^2_{10\ m\mu\ \text{Dicke}}$	$(m')^2_{\text{nach Müller}}$
400	298	$-2{,}077 - i \cdot 1{,}110$	$-2{,}194 - i \cdot 0{,}454$
420	313	$-2{,}745 - i \cdot 1{,}539$	$-2{,}863 - i \cdot 0{,}532$
450	336	$-3{,}202 - i \cdot 2{,}900$	$-3{,}888 - i \cdot 0{,}053$
500	374	$-4{,}672 - i \cdot 5{,}905$	$-5{,}801 - i \cdot 0{,}918$
550	417	$-5{,}850 - i \cdot 8{,}520$	$-7{,}968 - i \cdot 1{,}268$
600	450	$-6{,}870 - i \cdot 12{,}090$	$-10{,}43 - i \cdot 1{,}667$
650	488	$-10{,}460 - i \cdot 17{,}020$	$-13{,}34 - i \cdot 2{,}162$

in der bekannten Weise berechnen. Tabelle I zeigt seine Größe. Mit dem Brechungsexponenten berechnet sich nach der Mieschen Formel

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} \cdot Im\left[-\frac{(m')^2 - 1}{(m')^2 + 2}\right]$$

die Absorption K für unendlich kleine Teilchen ($2\varrho = 0$) in der von Mie angegebenen und später oft benutzten Weise[1]).

Tabelle II.

$\lambda_{(\text{Luft})}$	$K \times 10^3_{10\ m\mu}$	$K \times 10^3_{\text{nach Müller-Gans}}$
400	170,5	353,7
420	95,2	93,54
450	49,6	27,53
500	21,2	9,076
550	13,4	4,677
600	10,1	2,837
650	5,5	1,879

Das Ergebnis der Rechnung ist in Tabelle II dargestellt und in Fig. 2 graphisch aufgetragen. Zum Vergleich ist gestrichelt die Absorptionskurve eingezeichnet wie sie in früheren Arbeiten unter Zugrundelegung der Konstanten dicker Schichten gefunden worden ist[2]). Die neuberechneten Absorptionswerte K fallen nicht mit den bisherigen zusammen, der Verlauf der Absorptionskurve zwischen 650 und 400 $\mu\mu$ spricht für eine Verlagerung des Absorptionsmaximums — das nach den bisherigen Rechnungen bei 394 $\mu\mu$ lag — nach kürzeren Wellenlängen. Für die genaue Durchrechnung sind jedoch weitere Messungen der optischen Konstanten dünner Schichten bei kurzen Wellenlängen nötig. Die hier angegebenen Zahlen, die — obgleich sich die

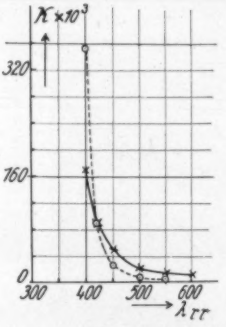


Fig. 2.

optischen Konstanten unendlich kleiner Teilchen von denen der 10 mμ dicken unterscheiden werden — mit den Werten einer 10 mμ dicken Metallschicht berechnet worden sind, sollen nur ein Hinweis sein auf das Problem und die damit zusammenhängenden Fragen wie seitliche Ausstrahlung, Form und Gestalt der Teilchen, Polarisationsverhältnisse und andere mehr.

Heidelberg, im April 1933.

(Eingegangen 24. April 1933.)

1) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908; E. Müller, ebenda **35**, 500, 1911; R. Gans, ebenda **47**, 270, 1915; R. Feick, ebenda **77**, 673, 1925.
2) R. Gans, l. c.; R. Feick, l. c.

Eine einfache, transportable Wilsonkammer.

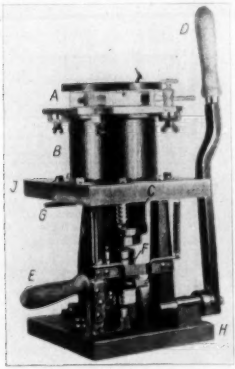
Von K. Philipp und F. Dörffel.

(Aus der physikalisch-radioaktiven Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie in Berlin-Dahlem.)

Wir möchten im folgenden eine Wilsonkammer beschreiben, die aus den in unserem Institut üblichen Wilsonkammern entwickelt worden ist, um dem Wunsche nach einer handlichen, auch zu Vorlesungszwecken verwendbaren Apparatur Rechnung zu tragen. Es wurde daher besonders auf folgende Punkte Wert gelegt:

1. Die Apparatur soll leicht transportabel sein.
2. Sie soll in jeder beliebigen Lage benutzbar sein.
3. Sie soll auch in einfacher Weise die Durchführung wissenschaftlicher Arbeiten ermöglichen.

Die in der Figur abgebildete Apparatur ist 30 cm hoch und wiegt etwa 30 kg. Die Beobachtungskammer A hat einen inneren Durchmesser von 12 cm und eine Höhe von 3–4 cm. Der Boden der



Kammer wird, wie gewöhnlich, durch einen im Zylinder B gut eingeschliffenen beweglichen Kölben gebildet. Dieser Kolben kann durch die drei Federn C plötzlich heruntergerissen werden. Um die Abmessungen des ganzen Apparates klein halten zu können, sind statt der sonst üblichen Zugfedern Druckfedern verwendet und in einem Gehäuse unterhalb des Kolbens untergebracht. Die Spannung der Federn geschieht durch den Spannhebel D, die Auslösung durch den Hebel E. Die Endlage des Kolbens ist stets die gleiche. Das Expansionsverhältnis ist durch die Anfangslage des Kolbens gegeben, die in sehr einfacher Weise durch die zwei Muttern F variiert werden kann. Die Beobachtungskammer A besteht aus einer Spiegelglasplatte und einem Glasring, der in die Nute einer Messingplatte eingekittet ist. Die für den jeweiligen Verwendungszweck vorbereitete Beobachtungskammer – geeignete Anordnung des Präparates, Freigabe der Strahlen, Manometerzuführungen usw. – wird auf den gefetteten Flansch des Zylinders B aufgesetzt und ist daher leicht auswechselbar. Der Raum unter dem Kolben kann durch die Zuführung G evakuiert oder mit einem beliebigen Gas gefüllt werden. Man kann daher stets im Raum unter dem Kolben die gleichen Bedingungen bezüglich Gasart und Gasdruck wie im Beobachtungsraum haben. Diese Eigenschaften der Apparatur, insbesondere ihre Verwendbarkeit für geringe Drucke bis herab zum Druck des gesättigten Wasserdampfes, machen sie für viele wissenschaftliche Untersuchungen besonders geeignet.

Die Grundplatte H und die Messingplatte I sind viereckig und von gleicher Größe, damit die Apparatur auch liegend benutzt werden kann. Die Kammer steht dann vertikal, so daß die Vorgänge in der Wilsonkammer, wie z. B. Sichtbarmachung der Bahnen von α-, β- und H-Strahlen bequem einem größeren Kreise von Beobachtern vorgeführt werden können.

Da die Apparatur in jeder gewünschten Lage betätigt werden kann, läßt sie sich leicht an andere feststehende Versuchsanlagen heranbringen, z. B. um die in Hochspannungsanlagen erzeugten künstlichen α- und H-Strahlen sichtbar zu machen[1]).

1) Der Apparat kann von der Firma E. Leybolds Nachf. AG., Köln-Bayental bezogen werden.

(Eingegangen 3. Mai 1933.)

Anwendung der Elektronenbeugung zum Nachweis von im Kanalstrahl enthaltenen Verunreinigungen.

Von H. Raether.

Es ist jedem mit Kanalstrahlen arbeitenden Physiker bekannt, daß sich auf einer in einen Wasserstoffkanalstrahl gestellten Metall- oder Glasplatte nach genügend langer Exposition ein schwarzer Niederschlag bildet, wenn der Strahl nicht magnetisch vorzerlegt worden ist. Diese

Fig. 1.

Erscheinung trat auch bei Versuchen zur Protonenbeugung an Einkristallflächen auf, wobei ein fein ausgeblendeter, magnetisch nicht vorzerlegter Wasserstoffkanalstrahl streifend auf eine

Pyritwürfelfläche geschossen wurde. Untersuchte man daraufhin die Kristallfläche mit Elektronen, wobei diese an der Fläche streifend reflektiert wurden, so traten keine Einkristallreflexionen mehr auf wie vor der Bombardierung mit Kanalstrahlen, sondern es zeigten sich breite Debye-Scherrer-Ringe, wie sie durch Interferenz der Elektronenwellen an polykristallinem und feinkörnigem Material entstehen. Fig. 1 zeigt eine Aufnahme und Tabelle I gibt ihre Ausmessung.

Tabelle I.

Radius des Interferenzringes	Gitterabstand
etwa 8,5 mm	~ 2,05 Å
etwa 14,5 mm	~ 1,2 Å

Auf der Kristallfläche selbst ließ sich keine Veränderung wahrnehmen; erst bei längerer Beschießung mit Kanalstrahlen zeigte sich ein schwarzer Belag, dessen Aussehen die Vermutung nahelegte, daß sich Kohlenstoff auf der Fläche abgesetzt hat, der wegen der in der Röhre enthaltenen Kohlenwasserstoffe im Kanalstrahl enthalten ist. Diese Annahme wurde bestätigt durch Elektroneninterferenzversuche an Ruß, der aus einer Benzölflamme niedergeschlagen worden war und Aufnahmen lieferte, wie sie Fig. 2 zeigt.

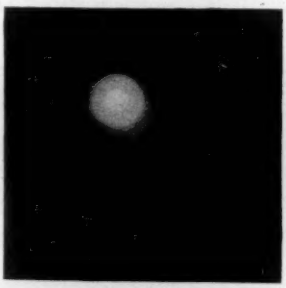


Fig. 2.

Diese Ringe sind etwas schärfer, da offenbar größere Kristalle streuten. Ihre Ausmessung zeigt Tabelle II, deren Daten mit denen der Tabelle I bis auf den innersten Ring übereinstimmen, welcher in Fig. 1 infolge starker Neigung der Unterlage verdeckt wird.

Tabelle II.

Radius mm	Gitterabstand beobachtet Å	Gitterabstand berechnet Å	h_1, h_2, h_3
4,35	3,42	3,38	002
7,3	2,05	2,13	110
		2,04	111
etwa 8,5	etwa 1,74	1,71	004
12,5	1,19	1,23	310
		1,16	312

Die Berechnung der Gitterabstände und ihre Indizierung erfolgte unter Zugrundelegung des auf einen orthohexagonalen Elementarbereich bezogenen Graphitgitters[1]) und befindet sich mit den beobachteten Werten in befriedigender Übereinstimmung. Hieraus ist zu schließen, daß die Kohlenstoffionen, die durch Zerfall der Kohlenwasserstoffe in der Röhre entstehen, sich auf der Pyritfläche kondensieren und zu Graphitkriställchen zusammenwachsen. Über die Größe der Kristallite läßt sich aus der Breite der Interferenzringe nichts entnehmen, da die Elektronen streifend an der kondensierten Kohlenstoffschicht reflektiert werden und nur dann Interferenzen erzeugen, wenn sie durch genügend dünne, aus der Schicht herausragende Kristallzacken hindurchtreten können. Diese effektive Zackenhöhe ergibt sich aus Fig. 1 zu etwa 10 bis 20 Å. Eine Abschätzung der Schichtdicke unter der günstigen Annahme, daß jedes Kohlenstoffteilchen beim Aufprallen haften bleibt, gibt etwa 100 Å, welches eine obere Grenze für die Kristallitgröße darstellt, da aus dem Fehlen einer Faserstruktur auf eine annähernd würfelförmige Gestalt der Kristalle zu schließen ist. Wahrscheinlich ist die Zackenhöhe in diesem Falle von der Kristallitgröße nicht wesentlich verschieden, da auch dünne, durch Aufdampfen erzeugte Schichten häufig aus Kristalliten von etwa 10 bis 20 Å bestehen[2]).

Die Untersuchung der im Kanalstrahl transportierten außerordentlich kleinen Substanzmengen ist mit Elektroneninterferenzen möglich, weil infolge der starken Streuung der Elektronen eine geringe Zahl von Beugungszentren bereits eine für den photographischen Nachweis genügend starke Interferenzintensität erzeugt.

1) Vgl. O. Hassel und H. Mark, Zeitschr. f. Phys. **25**, 317, 1924.

2) Vgl. hierzu F. Kirchner, Zeitschr. f. Phys. **76**, 576, 1932.

München, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 3. Mai 1933.)

Optische Demonstration des „Ziehens" eines Quarzes.

Von E. Hiedemann und H. R. Asbach.

Die Resonanzschärfe eines Quarzes ist bekanntlich sehr groß. Durch geeignete Art der Ankoppelung kann man aber einen Quarz in einer von der Grundfrequenz erheblich abweichenden Frequenz mit nicht unbeträchtlicher Energie schwingen lassen — Zieherscheinung.

Diese Zieherscheinung läßt sich sehr anschaulich mittels einer Methode von P. Debye demonstrieren. P. Debye[1]) hat kürzlich gefunden, daß eine von Ultraschallwellen durchsetzte Flüssigkeit als optisches Gitter wirkt. Die Ultraschallwellen werden in der Flüssigkeit durch einen Schwingquarz erzeugt. Die Gitterwirkung ist so stark, daß sie auch in einem großen Auditorium leicht vorgeführt werden kann. Ändert man — bei geeigneter Ankoppelung — die Frequenz des Quarzes durch Frequenzänderung des Erregers, so wird dadurch die Schallwellenlänge — Gitterkonstante — verändert und auf dem Projektionsschirm ändern sich die Abstände der Spektren gemäß der Frequenzänderung. Diese kleine Abstandsänderung ist ohne besondere Maßnahmen schwer vom Auditorium zu beobachten. Besonders störend wirkt dabei die starke Änderung der Lichtstärke und der Zahl der Spektren, die gleichzeitig mit der Frequenzänderung auftritt. (Lichtstärke und Zahl der auftretenden Ordnungen ist nämlich abhängig von der Intensität der Schallwellen und diese wieder natürlich von der Erregerfrequenz.)

Durch ein sehr einfaches Hilfsmittel läßt sich die Abstandsänderung aber ganz unzweideutig vorführen. Statt eines Projektionsschirms verwendet man zwei schmale Papierstreifen, die man so vor einem dunklen Hintergrund aufstellt, daß beide Streifen entweder nur von einem grünen oder nur von einem roten Spektralbereich beleuchtet werden. Wir verwendeten die Spektren zweiter Ordnung. Die Änderung der Gitterkonstante zeigt sich nun durch die sehr deutliche Farbänderung von Rot in Grün oder umgekehrt. Die Farbänderung ist natürlich wesentlich leichter festzustellen als die Abstandsänderung im ganzen Gitterspektrum. Bei schwarzem Hintergrund ist die Erscheinung sehr kraß, da man dann nur die Papierstreifen sieht, also einmal zwei grüne, das andere Mal zwei rote Streifen beobachtet.

Als Schwingquarz verwendeten wir einen Spezialquarz der Firma Dr. Steeg und Reuter (Bad Homburg) mit einer Grundfrequenz von etwa $6 \cdot 10^6$ Hertz. Für den Generator wurde eine gewöhnliche Dreipunktsschaltung benutzt mit einer Hochfrequenzleistung von etwa 14 Watt. Eine Elektrode des Quarzes war mit dem Gitter, die andere über einen Drehkondensator mit der Anode der Röhre verbunden.

Auf die gleiche Weise kann man auch die Änderung der Schallwellenlänge mit der Temperatur oder bei Lösungen mit der Konzentration der Lösung demonstrieren[1]).

Die Arbeit ist mit Unterstützung der Johann-Hamspohn-Stiftung ausgeführt worden, wofür die Verfasser zu Dank verpflichtet sind.

1) P. Debye and F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Washington **18**, 409, 1932; P. Debye, Sächs. Akad. Math. Kl. **84**, 125, 1932; P. Debye, Phys. Zeitschr. **33**, 849, 1932.

1) Eine ausführliche Veröffentlichung über diesen Gegenstand ist in Vorbereitung und wird demnächst gemeinsam mit Prof. H. Falkenhagen erfolgen (vgl. die Bemerkung hierüber auf S. 122 der Monographie „Elektrolyte" von H. Falkenhagen. S. Hirzel, Leipzig 1932).

Physikalisches Institut der Universität Köln, Abteilung für Elektrolytforschung.

(Eingegangen 11. April 1933.)

Das Stoßkraftmaximum beim Fall auf eine Wasseroberfläche.

Von Fr. Trey.

Veranlaßt durch den Absturz eines Flugzeugs ins Meer hat Watanabe[1]) die Stoßkraft beim Aufprall eines Konus auf die Wasseroberfläche mit einem Oszillographen untersucht. Der Druck wurde von ihm durch die Piezoaufladung eines Quarzkristalls gemessen. Dabei fand Watanabe, daß die Stoßkraft innerhalb einiger Tausendstel Sekunden einen Höchstwert erreicht, und hat dann für diesen eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten festgestellt, deren wichtigste folgen:

1. Der Höchstwert der Stoßkraft wächst proportional der Fallhöhe oder dem Geschwindigkeitsquadrat.
2. Der Höchstwert der Stoßkraft (R_m) wird als Funktion der Masse (M) des fallenden Körpers durch folgenden Ausdruck, in dem C_1 und C_2 Konstanten sind, wiedergegeben:

$$R_m = \frac{C_1 \cdot M}{M + C_2}.$$

1) Shumpei Watanabe, Resistance of Impact on Water Surface. Scient. Papers of the Instit. of Phys. and Chem. Research. Tokyo **12**, 251, 1930.

3. Die Eindringtiefe des Konus, die dem Höchstwert der Stoßkraft entspricht, ist eine lineare Funktion des Öffnungswinkels des Konus und ist innerhalb weiter Grenzen von der Masse des fallenden Körpers und dessen Geschwindigkeit im Augenblick des Aufschlages unabhängig. Diese Abhängigkeit hat Watanabe nicht zur Darstellung gebracht. Ich habe sie nach seinen Angaben auf S. 160 der zweiten Abhandlung[1]) nachgeholt. Man erkennt aus

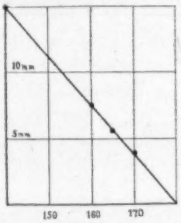


Fig. 1.

der Fig. 1, daß bei einem Winkel von 180°, d. h. also beim Aufschlag einer ebenen Fläche auf das Wasser, die Eindringtiefe praktisch gleich 0 wird.

Unabhängig von Watanabe haben Neureiter[2]) und Trey[3]), veranlaßt durch den Absturz bei einer Fallschirmvorführung, die maximale Stoßkraft beim Aufschlag einer ebenen Fläche auf das Wasser experimentell untersucht. Dieser Fall ist in den Abhandlungen von Watanabe bisher nicht behandelt. Es soll hier gezeigt werden, daß alle Untersuchungen miteinander in Einklang stehen. Es hat sich nämlich auch beim Aufschlag einer ebenen Fläche die Proportionalität der maximalen Stoßkraft zum Geschwindigkeitsquadrat ergeben. Ferner wurde festgestellt, daß die Ebene nicht merklich in die Wasseroberfläche eindrang. Schließlich habe ich aus den Zahlenangaben bei meinen Versuchen[4]) in g-Gewicht pro Quadratzentimeter die gesamte Stoßkraft auf die ganze Ebene in kg-Gewicht berechnet und diese dann noch auf 1 m Fallhöhe umgerechnet, um meine Resultate mit denen von Watanabe vergleichen zu können. Die so erhaltenen Zahlen, in das Diagramm von Watanabe (Fig. 6 seiner zweiten Abhandlung)[1]) eingetragen, ergeben die Fig. 2, welche die Abhängigkeit der maximalen Stoßkraft (in kg-Gewicht) von der Masse des fallenden Körpers (in Kilogramm) bei verschiedenen Öffnungswinkeln der Konusse wiedergibt. Man sieht, daß die von mir erhaltene, mit $\Theta = 180°$ bezeichnete Kurve sich den Kurven von Watanabe gut

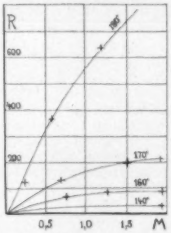


Fig. 2.

anschließt. Die oben angeführte Formel führt für den Fall der Ebene zu folgendem Ausdruck:

$$R_m = \frac{1870 \cdot M}{M + 2{,}36}.$$

Die Konstante C_2 ist eine Funktion des Öffnungswinkels. Sie beträgt den Winkeln 160°, 165°, 170°, 180° entsprechend 0,11; 0,30; 0,72 und 2,36. Wie sich leicht nachprüfen läßt, liegen diese Wertpaare auf einer stetigen Kurve.

Die von Watanabe für die Formel gegebene Ableitung läßt sich auf den Fall der Ebene nicht übertragen. Es sei daher darauf hingewiesen, daß der Ausdruck für die maximale Stoßkraft beim Zusammenstoß zweier elastischer fester Körper, wie ihn z. B. Berger[2]) angibt, eine der obigen ähnliche Form erhält, wenn man über die elastischen Eigenschaften des Wassers und die in Bewegung gesetzte Menge des Wassers bestimmte Annahmen macht. Da die Berechtigung der Annahmen jedoch zuerst experimentell nachgeprüft werden soll, wird hier von einer Ableitung der Formel für den Fall einer Ebene fürs erste abgesehen.

1) Shumpei Watanabe, Resistance of Impact on Water Surface. Tokyo **14**, 153, 1930.
2) Neureiter, Deutsche Z. f. d. gesamte gerichtliche Medizin **16**, H. 4.
3) Trey, Acta Universitates Latviensis. Mat. Ser. I, 247, 1931.
4) a. a. O.

1) Shumpei Watanabe, Resistance of Impact on Water Surface. Tokyo **14**, 153, 1930.
2) Berger, Das Gesetz des Kraftverlaufes beim Stoß. S. 101 (30), 1924. Vieweg, Braunschweig.

(Eingegangen 24. April 1933.)

BESPRECHUNGEN.

H. Barkhausen, Einführung in die Schwingungslehre, nebst Anwendungen auf mechanische und elektrische Schwingungen. 128 S. Leipzig 1932. S. Hirzel. RM 5.—, geb. RM 6.50.

Das vorliegende Buch darf als ein Musterbeispiel einer Einführung hingestellt werden. Es vereinigt in sich alle dafür notwendigen Eigenschaften: es ist kurz und frei von allem, was zur Erklärung der Schwingungsvorgänge in einer Einführung entbehrt werden kann. Es ist auch frei von schwierigen mathematischen Behandlungen — das mathematische Rüstzeug des Abiturienten reicht dafür aus —, aber es vermittelt in einer vorbildlich klaren, anschaulichen Darstellungsweise die Grundbegriffe der Schwingungslehre, wobei dem Neuling die gemeinsame, vergleichende Behandlung der verschiedenen Schwingungen besonders zustatten kommt. Daß auch dem fortgeschrittenen Leser außer dem Genuß einer abgerundeten, schönen Darstellung noch Wissenswertes geboten wird, wird er beim Studium des letzten Teiles „Das Entstehen von Schwingungen" entdecken.

Es ist zu erwarten und zu wünschen, daß sich dieses Buch einen großen Kreis von Freunden erwirbt. F. Biedermann.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Hrsg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, bearbeitet von R. J. Meyer und E. Pietsch. Systemnummer 30: Barium. Gr.-8°. XXXIV und 390 S. Mit 31 Fig. 8. Aufl. Berlin 1932. Verlag Chemie G. m. b. H. RM 64.—, Subskr. RM 56.—.

Der Band „Barium" des Handbuches liegt vor, ein ziemlich umfängliches, vollständig in einer Lieferung erschienenes Buch. Es ist hauptsächlich im Bonner Laboratorium von Antropoffs bearbeitet worden. Das Element Barium hat, im Gegensatz etwa zum kürzlich besprochenen Eisen, wieder mehr rein chemisches als technologisches oder speziell physikalisches Interesse. Es sei daher nur bemerkt, daß Bearbeiter und Redaktion auch diesem Band all die oft gerühmten Eigenschaften des „Gmelin" mitgegeben haben, die den Chemiker und den Physiker alles Wissenswerte vollständig und wohlgesichtet auffinden lassen.

(Rein äußerlich wäre für die Bezieher des Handbuchs eine etwas haltbarere Befestigung des an sich recht stabilen Pappbandes gewiß wünschenswert.) Schwab.

F. Skaupy, Die Grundlagen des Tonfilms. 123 S. Mit 84 Fig. Stuttgart 1932. Union Deutsche Verlagsgesellschaft. RM 9.50.

Hervorgegangen aus Vorlesungen des Verfassers an der Berliner Universität, gibt dies Buch eine auf das Wesentliche beschränkte, von den physikalischen Grundlagen bis zu Ausblicken auf die weiteren technischen Entwicklungsmöglichkeiten klar und übersichtlich aufgebaute, wenn auch nicht eigentlich populäre Darstellung. Hervorgehoben sei der Verzicht auf lediglich konstruktive Details und die Belebung des Textes durch zahlreiche, sehr übersichtliche schematisierte Figuren. Jeder Physiker und vielleicht auch mancher genügend vorgebildete Laie wird ohne Mühe und mit viel Genuß dem Text folgen und sich hier über alle mit der Physik des Tonfilms zusammenhängenden Fragen unterrichten können. An einigen Stellen wäre allerdings etwas größere Ausführlichkeit erwünscht gewesen und hätte manchem über physikalische Spezialkenntnisse noch nicht verfügenden Lesern das Verständnis erleichtern können. Als Beispiele, wie dies gemeint ist, seien etwa erwähnt die ohne Beschriftung bzw. Erläuterungen schwer verständlichen Abbildungen 4 und 21 oder die Ausführungen über Bewegungsempfänger auf S. 29. Es sind das nur kleine Schönheitsfehler, die sich leicht beheben lassen werden. R. Seeliger.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Dr. K. Söllner vom Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem an der Universität Berlin für Chemie, an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Eugen Müller für organische Chemie, an der Universität Münster Dr. Georg Brinkmann für analytische Chemie.

Ernannt: Dr. Lyman I. Briggs zum Direktor des Bureau of Standards in Washington.

Berufen: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Göttingen Dr. Max Born zum ord. Professor an der Kgl. Jugoslawischen Universität Beograd.

Ehrung: Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Leipzig Dr. P. Debye wurde zum auswärtigen Mitglied der Royal Society ernannt.

Vom Lehramt zurück: Der Privatdozent für Chemie und Technologie der Öle und Fette an der Technischen Hochschule Braunschweig Studienrat Dr. C. Lederer in Hamburg.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Danzig Geh. Reg.-Rat Dr. Alfred Wohl, der ord. Professor der technischen Chemie an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Friedrich Quincke, der Hauptkonservator am Institut für angewandte Chemie an der Universität Erlangen Professor Dr. Hermann Apitzsch.

Gestorben: Der Direktor des Physikalischen Teil-Instituts am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg und ord. Honorarprofessor für Physik an der Universität daselbst Dr. Karl Wilhelm Hausser.

Gesuche.

Physiko-Chemiker

Dr.-Ing., 25 J., led., ev., über 2 Jahre Hochschulassistent, mit großem experiment. Geschick, Praxis, engl., franz., beste Zeugn. u. Empfehlungen, **sucht Stellung.** Gef. Angebote unter **S. H. 45** an den Verlag **S. Hirzel, Leipzig C 1,** erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.